

Magnetische Widerstandsänderung von
amorphen Halbleitern mit tetraedrischer Nahordnung

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Helmut Mell

aus Bačko Dobro Polje (Jugoslawien)

Marburg/Lahn 1973

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)

Magnetische Widerstandsänderung von
amorphen Halbleitern mit tetraedrischer Nahordnung

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Physik
der
Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Helmut Mell

aus Bačko Dobro Polje (Jugoslawien)

Marburg/Lahn 1973

Druck: Görich & Weiershäuser, Marburg (Lahn)



vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 17.5.1973

Tag der mündlichen Prüfung am: 4.6.1973

Berichterstatter: Prof. Dr. J. Stuke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. O. Madelung

gedruckt mit Unterstützung des Marburger
Universitätsbundes

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung.....	1
2. Präparation der Proben und Meßverfahren.....	4
2.1 Herstellung der Proben.....	4
2.2 Meßverfahren.....	5
3. Experimentelle Ergebnisse.....	10
3.1 Amorphes Silizium.....	10
3.2 Amorphes Germanium.....	21
3.21 Undotiertes Material.....	21
3.22 Dotiertes Material.....	28
3.3 Amorphe III-V-Verbindungen.....	36
4. Diskussion der Meßergebnisse.....	42
4.1 Phänomenologische Betrachtung, Teil I.....	42
4.2 Vergleich mit ähnlichen Effekten bei anderen Stoffen.....	46
4.21 Störband-Leitung.....	46
4.22 Oberflächen-Leitung.....	48
4.23 Inhomogene kristalline Halbleiter.....	51
4.24 Magnetische Halbleiter.....	53
4.3 Das Modell von SOSNOWSKI und ZAREBA.....	55
4.4 Die Theorie von MIKOSHIBA.....	58
4.5 Phänomenologische Betrachtung, Teil II.....	64
Literatur-Verzeichnis.....	73

Zusammenfassung

An amorphen Aufdampf-Schichten von Si, Ge, GaAs, GaSb, InP, InAs und InSb wurde die Änderung des spezifischen Widerstands ρ in Magnetfeldern bis zu 23 kG untersucht. Wegen der starken Temperatur-Abhängigkeit von ρ wurde das Magnetfeld periodisch (mit 1,5 Hz) ein- und ausgeschaltet, so daß die Änderung $\Delta\rho$ phasenempfindlich gemessen werden konnte. Die komplizierte Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ kann in allen Fällen als Überlagerung einer positiven und einer negativen Komponente gedeutet werden. Beide sind unabhängig vom Winkel zwischen den Richtungen des elektrischen Stroms und des Magnetfelds $\vec{B}$. Während der positive Effekt $P(B)$ mit steigendem Magnetfeld einem Sättigungswert zustrebt, kann die Feld-Abhängigkeit der negativen Komponente durch ein Potenz-Gesetz von der Form $-N(B) \sim B^n$ ($0,4 < n < 1$) angenähert werden. Aus der Temperatur-Abhängigkeit von $P(B)$ und $N(B)$ und aus ihrem Verhalten beim Tempern wird geschlossen, daß beide Effekte mit dem Leitfähigkeitsbeitrag der lokalisierten Zustände verknüpft sind.

Die Dotierung von amorphem Ge mit Ga, As, In und Sb hat keinen meßbaren Einfluß auf $N(B)$. Beim positiven Effekt wächst dagegen der Sättigungswert P_S mit der Konzentration der Fremdatome an, und der Einsatz der Sättigung verschiebt sich zu höheren Magnetfeldern. Fe und Cu verändern in geringen Konzentrationen (bis 0,03 bzw. 0,3%) weder $P(B)$ noch $N(B)$. Eine stärkere Dotierung mit diesen Metallen hat eine Abnahme beider Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ zur Folge, die wahrscheinlich durch eine partielle Kristallisation der Proben bedingt ist.

Die beobachteten Effekte werden mit ähnlichen experimentellen und theoretischen Ergebnissen verglichen. Dabei ergibt sich jedoch kein eindeutiger Hinweis auf die ihnen zugrundeliegenden Mechanismen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung

Bei kristallinen Halbleitern werden aus den galvanomagnetischen Effekten wertvolle Informationen über den Transport-Mechanismus und über die Energieband-Struktur gewonnen [1]: Aus dem Hall-Effekt ergibt sich das Vorzeichen der beim Ladungstransport dominierenden Träger, und die Hall-Beweglichkeit ist in der Störleitung normalerweise ein gutes Maß für die mikroskopische Beweglichkeit der Ladungsträger. Auch aus der magnetischen Widerstandsänderung kann die Beweglichkeit bestimmt werden; doch interessiert bei ihr im allgemeinen nur die Abhängigkeit von der Kristall-Orientierung, aus der sich Hinweise auf die Struktur der Energiebänder ergeben. Bei inhomogenen Halbleitern - wie z.B. bei trigonalem Selen - kann jedoch die Hall-Beweglichkeit um Größenordnungen von der mikroskopischen Beweglichkeit abweichen, so daß in diesen Fällen die magnetische Widerstandsänderung besser zur Bestimmung der Beweglichkeit geeignet sein kann [2].

Bei amorphen Halbleitern kommt den galvanomagnetischen Effekten noch nicht die Bedeutung zu, die sie bei der Untersuchung kristalliner Stoffe erlangt haben. Der Hall-Effekt konnte bisher nur an wenigen Substanzen gemessen werden [3-6], wobei die Meßergebnisse oft nur von der gleichen Größenordnung wie die Meßgenauigkeit selbst waren. Theoretische Arbeiten [7,8] lassen es darüberhinaus als wahrscheinlich erscheinen, daß Hall-Effekt Messungen an amorphen Substanzen weder über das Vorzeichen der Ladungsträger noch über die Größe der Beweglichkeit Aufschluß geben können.

Der magnetischen Widerstandsänderung von amorphen Halbleitern ist bisher nur wenig Beachtung geschenkt worden. LONG und JACOBSMEYER haben im Rahmen einer Untersuchung des kristallinen Bor auch Messungen an einer amorphen Bor-Schicht durchgeführt [9]. Im Gegensatz zum normalen Verhalten kristalliner Halbleiter war die Widerstandsänderung dieser Probe negativ

und unabhängig vom Winkel zwischen Strom-Richtung und Magnetfeld. Da aber bei kristallinem Bor ebenfalls ein anomaler negativer Effekt auftritt, konnte an diesem Halbleiter kein charakteristischer Unterschied im Verhalten der kristallinen und der amorphen Phase festgestellt werden. Sieht man von einer Teil-Veröffentlichung [10] der vorliegenden Arbeit ab, so findet man in der Literatur keine weiteren Arbeiten, die sich mit der magnetischen Widerstandsänderung amorpher Halbleiter befassen. Die Messungen von AGARWAL und FRITZSCHE [11] an amorphem Ge sind bisher nicht veröffentlicht worden.

Die wichtigsten Erkenntnisse über den Leitungsmechanismus von amorphen Halbleitern wurden bisher aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Thermokraft [12-14] sowie aus Messungen der Drift-Beweglichkeit und des Feld-Effekts [15,16] gewonnen. Die Deutung dieser Ergebnisse und theoretische Überlegungen ergeben gegenwärtig folgendes Bild von der elektronischen Struktur und den Transport-Eigenschaften amorpher Halbleiter: Neben nicht-lokalisierten Zuständen enthalten die Energiebänder infolge der Unordnung auch lokalisierte Niveaus, die in den "Tails" tief in die (bei der kristallinen Phase) verbotene Zone hineinreichen [17,18]. Weitere lokalisierte Zustände sind durch Struktur-Defekte bedingt. Sie haben teils Donator-, teils Akzeptor-Charakter und bewirken, daß die Fermi-Kante etwa in der Mitte der verbotenen Zone festgehalten wird [16,19,20].

Der Ladungstransport in den nicht-lokalisierten Zuständen ist mit dem in kristallinen Halbleitern nicht vergleichbar, sondern stellt eine Art Brownscher Bewegung dar, bei der die freie Weglänge von der Größe des Atom-Abstands ist [18]. In den lokalisierten Zuständen können nur thermisch aktivierte Tunnel-Prozesse zur Leitfähigkeit beitragen. Die Beweglichkeit ist bei diesen Hopping-Prozessen jedoch um Größenordnungen kleiner als bei der Brownschen Bewegung, so

daß im Übergangsgebiet von lokalisierten zu nicht-lokalisierten Zuständen eine Beweglichkeitskante existiert. Sie hat für die Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ die gleiche Bedeutung wie die Bandkante bei den kristallinen Halbleitern. Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Beitrag der lokalisierten Zustände zu σ , wobei in vielen Fällen die MOTT-Beziehung $\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ erfüllt ist [17,21]. Mit steigender Temperatur tragen die nicht-lokalisierten Zustände immer stärker zum Ladungstransport bei. Wenn ihr Beitrag dominiert, dann kann die Temperatur-Abhängigkeit von σ durch das Exponentialgesetz $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ beschrieben werden [12].

Mit diesem hier nur grob umrissenen Modell lassen sich die meisten der bisher bekannten Transport-Eigenschaften amorpher Halbleiter erklären, u.a. auch die Druck- und die Frequenz-Abhängigkeit der Leitfähigkeit [22,23]. Es schien interessant, ob sich auch der Einfluß eines Magnetfelds auf die Leitfähigkeit von amorphen Halbleitern im Rahmen dieser Vorstellungen erklären läßt. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb die magnetische Widerstandsänderung einiger amorpher Substanzen mit tetraedrischer Nahordnung (Si, Ge, GaAs, GaSb, InP, InAs und InSb) untersucht.

2. Präparation der Proben und Meßverfahren

2.1 Herstellung der Proben

Alle amorphen Proben wurden durch Aufdampfen auf gekühlte Quarz-Unterlagen ($5 \times 25\text{mm}^2$) hergestellt. Zum Verdampfen von Si und Ge wurde eine Elektronenstrahl-Verdampferquelle (Edwards MFBBS) verwendet, während die amorphen III-V-Verbindungen durch Flash-Verdampfung gewonnen wurden [24,25]. Die Unterlagen wurden bei Si und Ge während des Aufdampf-vorgangs auf Zimmertemperatur gehalten. Bei den III-V-Verbindungen sind niedrigere Substrat-Temperaturen notwendig, um mit ausreichender Sicherheit amorphe Schichten zu bekommen [25]. Hier wurde in den meisten Fällen eine Temperatur von 200 K gewählt. Der Restgas-Druck in der Aufdampf-anlage betrug vor Beginn des Aufdampf-Vorgangs etwa 10^{-6} Torr. Während des Aufdampfens stieg er - je nach Verdampfungs-geschwindigkeit - auf einige 10^{-5} Torr an. Mit Aufdampf-raten bis zu 250 Å/s bei Si und Ge und etwa 50 Å/s bei den III-V-Verbindungen wurden Schichten bis zu $3 \cdot 10^4$ Å Dicke hergestellt. Die Schichtdicke wurde oberhalb von $3 \cdot 10^3$ Å durch Wägung bestimmt; bei dünneren Schichten wurde die Tolansky-Methode angewendet.

Auf Struktur-Untersuchungen konnte verzichtet werden, da die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und ihr Verhalten bei einer Temperung ein empfindlicher Nachweis dafür sind, ob eine Aufdampf-Schicht amorph oder partiell kristallin ist [24,25]. Zum Anbringen der elektrischen Kontakte wurden auf die bedampften Quarz-Träger zwei Elektroden aus Al, Au oder Mo mit einem Abstand von 0,1 oder 0,3mm aufgedampft. Bei dickeren Schichten ($d > 1000$ Å) - insbesondere dann, wenn sie stärkeren Temperaturschwankungen unterworfen wurden - erwies es sich als notwendig, die Träger vor dem Aufdampfen der amorphen Schicht durch Schleifen mit Korund-Pulver (7µ-Korn) aufzurauen. Dadurch konnte die Entstehung von Rissen und das damit verbundene Widerstandsrauschen

weitgehend verhindert werden.

2.2 Meßverfahren

Die Messung der Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ in einem stationären Magnetfeld ist bei amorphen Halbleitern mit großen Schwierigkeiten verbunden [26]. Wegen der starken Temperatur-Abhängigkeit des spezifischen Widerstands hat jede geringe Schwankung der Proben-Temperatur - die auch bei elektronischer Temperatur-Regelung nicht zu vermeiden ist - eine Änderung des elektrischen Widerstands zur Folge, die meistens wesentlich größer ist als $\Delta\rho/\rho$ zumindest aber damit vergleichbar. Will man sich nicht auf einige wenige Temperatur-Fixpunkte beschränken, so ist eine genaue Messung der magnetischen Widerstandsänderung mit dieser stationären Methode nicht möglich. Verwendet man dagegen ein sich periodisch änderndes Magnetfeld, so kann man $\Delta\rho/\rho$ mit einem phasenempfindlichen Detektor messen und ist damit weitgehend unabhängig von willkürlichen Temperatur-Schwankungen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ein Magnetfeld mit sägezahnartiger Zeitabhängigkeit verwendet. Es wurde mit einem für den stationären Betrieb gebauten, wassergekühlten Elektromagneten erzeugt, indem der Spulen-Strom mit Hilfe von Thyristoren periodisch ein- und ausgeschaltet wurde. Ein optimales Magnetfeld wurde dadurch erreicht, daß der Strom in der einen Spule dem in der anderen entgegengerichtet war (Abb. 1) und beim Einschalten des einen Spulen-Stroms der andere jeweils ausgeschaltet wurde. Die dabei freiwerdende Feld-Energie wurde in den Widerständen R_1 und R_2 in Joulesche Wärme übergeführt. Bei vorgegebener Schaltfrequenz konnte der Steuerimpuls für den einen Thyristor gegenüber dem des zweiten beliebig phasenverschoben werden, wodurch bei fester Höhe des Sägezahns der Null-durchgang des Magnetfelds beliebig wählbar war. Bei den

Messungen wurde diejenige Phase gewählt, bei welcher der Nulldurchgang gerade mit der unteren oder oberen Spitze des Sägezahns zusammenfiel, bei der also ein maximales Magnetfeld erreicht wurde. Wegen der großen Induktivität des Elektromagneten und des dadurch bedingten langsamen Anstiegs des Magnet-Stroms mußte zur Erzeugung großer Magnetfelder eine möglichst kleine Frequenz gewählt werden. Sie betrug bei den meisten Experimenten 1,5 Hz.

Die Proben befanden sich während der Messung in einem Vakuum von 10^{-5} Torr. Als Kryostat diente ein zweiteiliger Messing-Rezipient, dessen Unterteil zwischen den Polschuhen des Elektromagneten befestigt war. Um ein möglichst starkes Magnetfeld zu bekommen, wurden die konischen Polschuhe in den Rezipienten hinein fortgesetzt. Das maximale Magnetfeld von 23 kG bei 1,5 Hz wurde mit einem Polschuh-Abstand von 7mm erreicht. Bei diesem geringen Abstand der Pole war nur die Messung der transversale Widerstandsänderung möglich. Da die Polschuh-Einsätze aber nur mit Rundschnur-Ringen auf den Rezipienten aufgef lanscht waren, konnten sie leicht gegen zwei kürzere Einsätze ausgetauscht werden, bei denen ein Drehen der Probe im Magnetfeld möglich war. Dadurch konnte in einem Feld von maximal 10 kG auch die Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom Winkel zwischen Stromrichtung und Magnetfeld gemessen werden.

Bei Probenwiderständen $R_p > 10^6 \Omega$ wurde $\Delta\rho/\rho$ als Stromänderung $-\Delta I/I = -\Delta U_S/U_S$ an dem in Serie zur Probe geschalteten Widerstand R_S gemessen (Abb. 1). Im Falle $R_p < 10^6 \Omega$ wurde $R_S \gg R_p$ gewählt, womit sich $\Delta\rho/\rho$ als Spannungsänderung $\Delta U_p/U_p$ an der Probe ergab. Zur Messung von U_p bzw. U_S wurde ein Elektrometer verwendet, während die durch das Magnetfeld bedingte Änderung ΔU_p bzw. ΔU_S phasensensitiv mit einem Lock-in-Verstärker oder mit einem Boxcar-Integrator gemessen wurde.

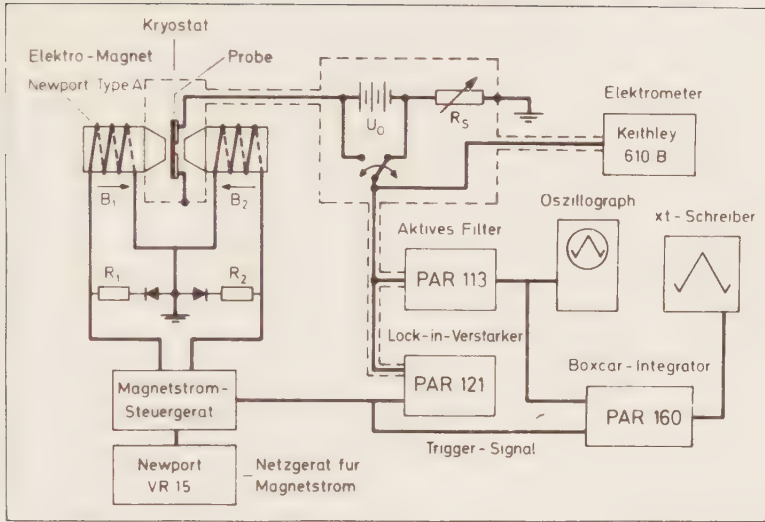


Abb. 1. Blockdiagramm des Versuchsaufbaus

Die ersten Messungen wurden mit dem Lock-in-Verstärker durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß $\Delta\rho/\rho$ in den meisten Fällen in komplizierter Weise vom Magnetfeld B abhängt und deshalb komplizierte periodische Signale ΔU_P bzw. ΔU_S zur Folge hat. In diesen Fällen erwies sich der Lock-in-Verstärker für eine genaue Messung von $\Delta\rho/\rho$ als ungeeignet, da er aus einem periodischen Signal nur die erste (oder zweite) Fourier-Komponente herausfiltert. Er wurde deshalb nur dann eingesetzt, wenn $\Delta\rho/\rho$ eine einfache Abhängigkeit von B zeigte und wenn diese Widerstandsänderung so klein war ($\Delta\rho/\rho < 10^{-4}$), daß sie mit dem Boxcar-Integrator nicht mehr gemessen werden konnte.

Dem Boxcar-Integrator war ein aktives Filter vorgeschaltet, um Änderungen von U_P bzw. U_S mit kleineren Frequenzen als

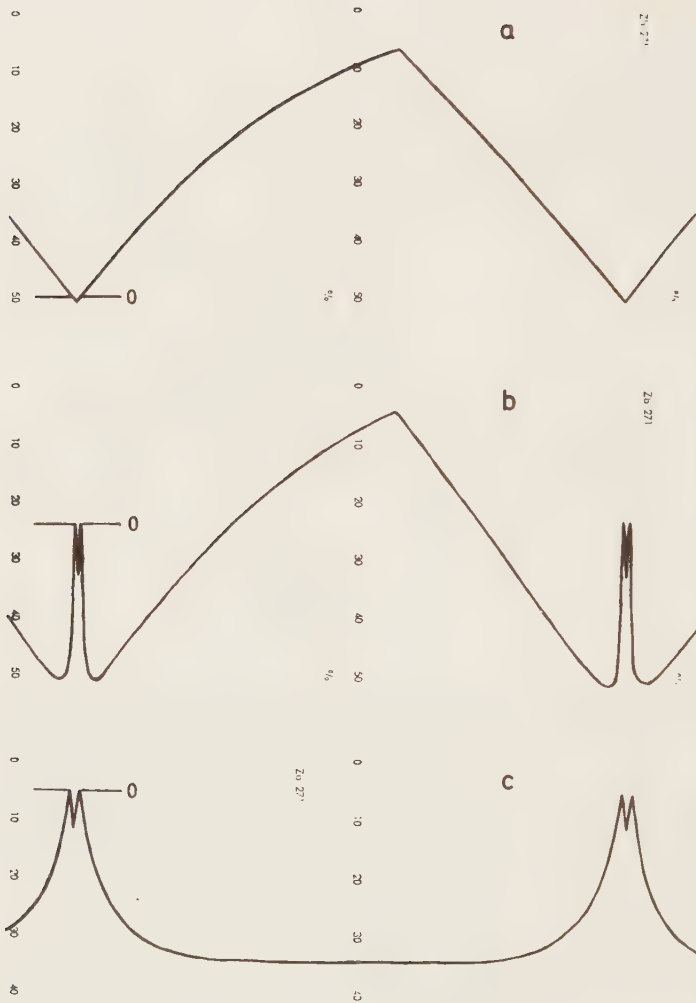


Abb. 2. Schreiber-Aufzeichnung verschiedener mit dem Boxcar-Integrator gemessener periodischer Signale: a) Spannung an einer Hall-Sonde im Falle $B_{\max} = 23 \text{ kG}$. b) Dadurch bedingte Änderung ΔI des elektrischen Stroms durch eine amorphe Si-Probe. c) ΔI für $B_{\max} = 1,5 \text{ kG}$ bei derselben Probe.

1,5 Hz - die z.B. durch geringe Schwankungen der Proben-Temperatur bedingt waren - wegzufiltern (Abb. 1). Die zeitliche Änderung von ΔU_P oder ΔU_S konnte auf einem Oszillographen beobachtet werden und wurde bei automatischem Phasen-Durchlauf des Boxcar-Integrators mit einem Einkanal-Schreiber registriert. Die Abb. 2 zeigt drei auf diese Weise aufgenommene Meßsignale. In Abb. 2a ist die an einer Hall-Sonde gemessene Spannung aufgezeichnet. Sie stellt den zeitlichen Verlauf des Magnetfelds (eine Periode) bei einer Amplitude von 23 kG dar. Die dadurch bedingte Änderung des Stroms durch eine amorphe Si-Probe (gemessen als ΔU_S) ist in Abb. 2b registriert. Um den steilen Abfall des Stroms bei schwachen Magnetfeldern genauer zu bestimmen, wurde eine zusätzliche Messung bei kleinerer Amplitude des Magnetfelds (1,5 kG) durchgeführt. Die entsprechende Stromänderung ist in Abb. 2c aufgezeichnet.

3. Experimentelle Ergebnisse

3.1 Amorphes Silizium

Die elektrischen Eigenschaften von amorphem Si hängen sehr stark von den Aufdampf-Bedingungen und von der thermischen Vorgeschichte der Proben ab [27]. Abb. 3 zeigt die Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ für eine Si-Schicht, die mit der hohen Rate von 200 Å/s bei 300 K aufgedampft wurde. In Abb. 3a ist σ logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, während in Abb. 3b $1/T^{1/4}$ als Abszisse gewählt wurde. Nach dem Aufdampfen der Elektroden und der Überführung der Probe in den Kryostaten - was einer Temperung bei $T_t = 300$ K entspricht - ist die Leitfähigkeit relativ hoch und steigt exponentiell mit der Temperatur an. Während sich in der Auftragung gegen $1/T$ eine gekrümmte Kurve ergibt (Abb. 3a), liegen die selben Meßwerte in der $T^{-1/4}$ -Darstellung auf einer Geraden (Abb. 3b). Die Temperatur-Abhängigkeit von σ genügt also auf dieser untersten Temper-Stufe der MOTT-Beziehung, d.h. der Ladungstransport wird überwiegend von lokalisierten Zuständen getragen.

Nach 15-minütiger Temperung bei $T_t = 450$ K hat zwar der Absolutwert von σ deutlich abgenommen, für die Temperatur-Abhängigkeit gilt aber noch das oben Gesagte. Erst nach einer Temperung bei 500 K weicht die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen von der MOTT-Beziehung ab. Aus der Auftragung gegen $1/T$ ergibt sich allerdings noch keine konstante Aktivierungsenergie (Abb. 3a). Durch weiteres Tempern bei noch höheren Temperaturen wird σ bei tiefen Temperaturen um etwa 5 Größenordnungen erniedrigt, wobei das Abweichen von der MOTT-Beziehung (gekennzeichnet durch die Pfeile) zu immer tieferen Temperaturen verschoben wird. Bei den beiden höchsten Temper-Stufen ($T_t = 600$ K und 700 K) ergibt sich schließlich bei hohen Temperaturen eine konstante Aktivierungsenergie E_a von 0,85 eV (Abb. 3a). Hier dominiert offenbar der Leit-

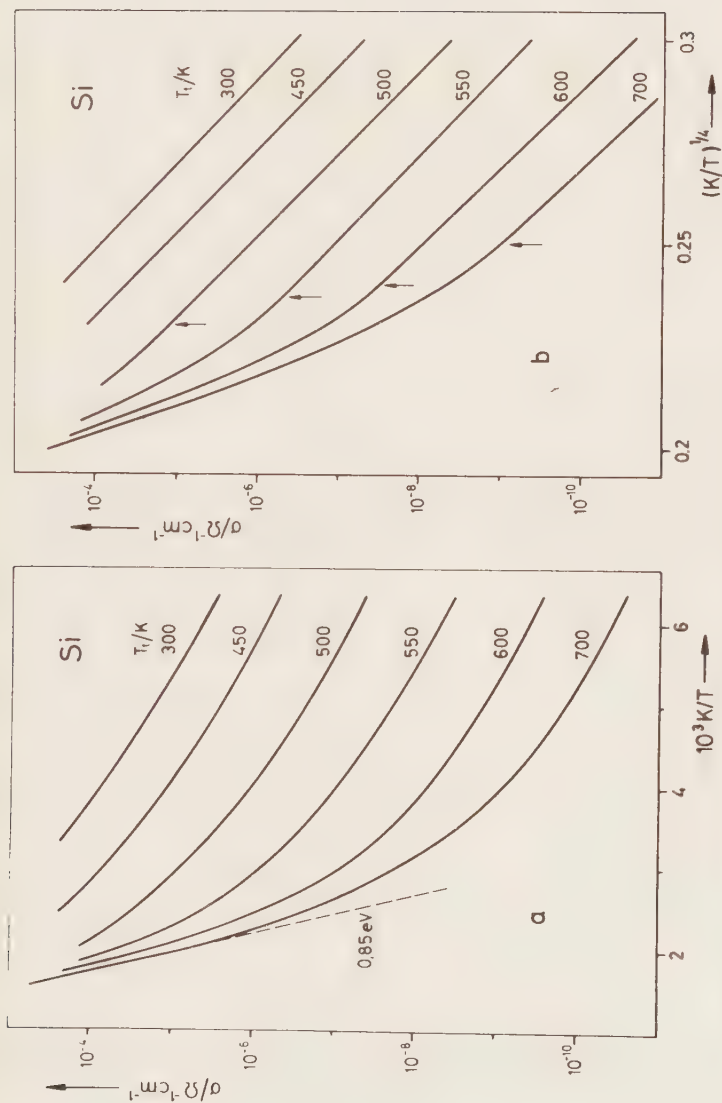


Abb. 3. Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ für verschiedene Temper-Stufen einer amorphen Si-Schicht. a) Auftragung von σ gegen $1/T$. b) σ als Funktion von $1/T^{1/4}$.

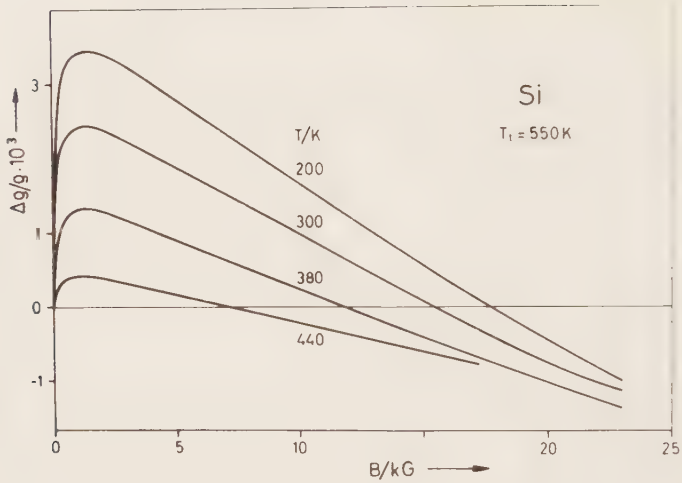


Abb. 4. Die für amorphes Si typische Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ von der magnetischen Induktion B und von der Proben-Temperatur T .

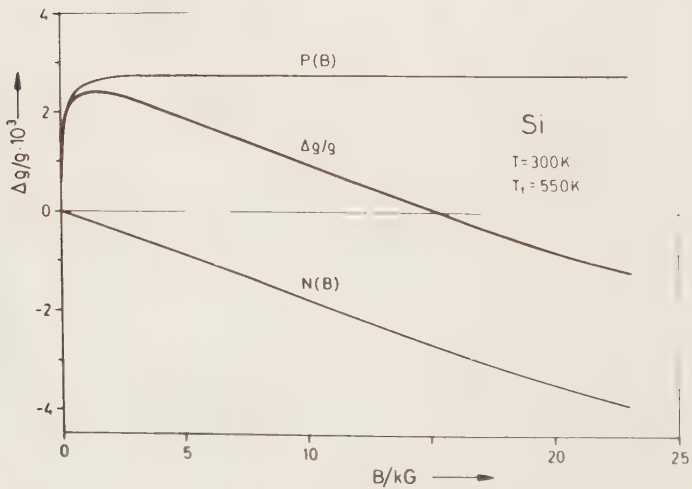


Abb. 5. Zerlegung der $\Delta\rho/\rho$ -Kurve für $T = 300 \text{ K}$ in Abb. 4 in die Komponenten $P(B)$ und $N(B)$.

fähigkeitsbeitrag der Ladungsträger in den nicht-lokalisierten Zuständen oberhalb der Beweglichkeitskanten. Durch Extrapolation des geraden Kurvenstücks für $T_t = 700$ K erhält man $\sigma_0 = \sigma(1/T=0) \approx 3 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Die Werte von $\sigma_0^* = \sigma(1/T^{1/4}=0)$, die sich aus den Geraden in der $1/T^{1/4}$ -Darstellung ergeben, fallen mit steigender Temper-Temperatur von $10^7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ für $T_t = 300$ K auf etwa $10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ für $T_t = 700$ K ab. Gleichzeitig nimmt die Größe T_0 in der MOTT-Beziehung $\sigma = \sigma_0^* \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ von etwa $1,3 \cdot 10^8$ K auf $2,3 \cdot 10^8$ K zu.

Die magnetische Widerstandsänderung von amorphem Si ist - wie auch bei allen anderen untersuchten Substanzen - völlig unabhängig vom Winkel zwischen Strom-Richtung und Magnetfeld. Das Verhalten von $\Delta\rho/\rho$ hängt außerdem nicht vom Elektroden-Material (Al, Au, Mo) und auch nicht von der Dicke der amorphen Schicht ab. Die für amorphes Si typische Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung von der magnetischen Induktion B ist in Abb. 4 aufgetragen. Die einzelnen Kurven gehören zu verschiedenen Temperaturen der Temper-Stufe $T_t = 550$ K in Abb. 3. In allen Fällen zeigt $\Delta\rho/\rho$ ein Maximum bei etwa 1 kG, gefolgt von einem nahezu linearen Abfall, der bis zu negativen Werten von $\Delta\rho/\rho$ führt. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl die Höhe des Maximums als auch die Steigung des abfallenden Astes ab.

Es liegt nahe, die Meßkurven in Abb. 4 als Superposition von zwei Effekten zu deuten, nämlich einer positiven Widerstandsänderung $P(B)$ und einer negativen $N(B)$:

$$\Delta\rho/\rho = P(B) + N(B) \quad (1)$$

Der Zerlegung der Meßkurve für $T = 300$ K in diese beiden Komponenten ist in Abb. 5 durchgeführt worden. Dabei ist angenommen worden, daß die Feld-Abhängigkeit von $N(B)$ in schwachen Magnetfeldern durch Extrapolation des abfallenden Astes von $\Delta\rho/\rho$ zu erhalten ist. Für $P(B)$ ergibt sich damit

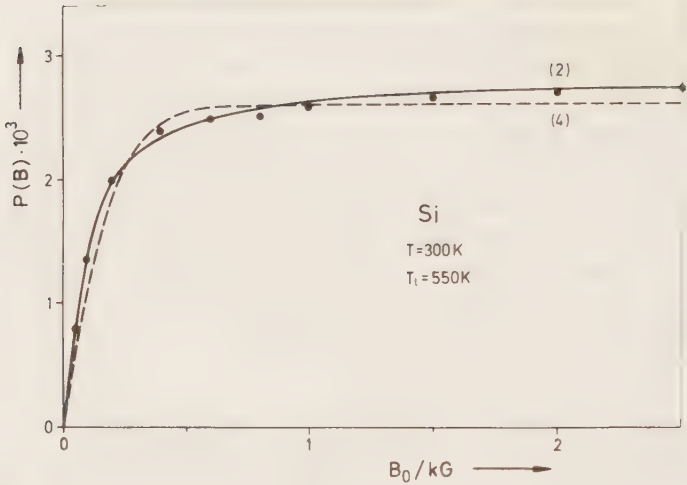


Abb. 6. Anpassung der Formeln (2) und (4) des Textes an die Werte von $P(B)$ aus Abb. 5.

eine Kurve, die zunächst etwa proportional zu B ansteigt, dann aber schon in relativ kleinen Magnetfeldern einen Sättigungswert erreicht. Zu ihrer phänomenologischen Beschreibung bieten sich die folgenden Beziehungen an:

$$P(B) = P_S \cdot \frac{2}{\pi} \arctg(B/B_0) \quad (2)$$

$$P(B) = P_S [1 - \exp(-B/B_1)] \quad (3)$$

$$P(B) = P_S \cdot \tgh(B/B_2) \quad (4)$$

Die Meßgenauigkeit reicht nicht aus, um eine eindeutige Entscheidung zugunsten einer dieser drei Formeln treffen zu können. Als Beispiel zeigt die Abb. 6 eine Anpassung der beiden Beziehungen mit dem schwächsten und dem stärksten Sättigungsverhalten an die Werte von $P(B)$ aus Abb. 5. Wie auch in vielen anderen Fällen gelingt hier die Anpassung von (2) etwas besser als die von (3) und (4). Der positive Effekt $P(B)$ soll deshalb im folgenden durch die Größen P_S und B_0 charakterisiert werden. Für die in

den Beziehungen (3) und (4) auftretenden Sättigungsparameter kann in guter Näherung $B_1 = 1,5 B_0$ und $B_2 = 1,8 B_0$ gesetzt werden. Aus der Anpassung in Abb. 6 ergibt sich $P_S = 2,7 \cdot 10^{-3}$ und $B_0 = 0,1$ kG. Im Gegensatz zu P_S ist die Größe B_0 innerhalb der Meßgenauigkeit ($\Delta B_0/B_0 < 15\%$) unabhängig von der Proben-Temperatur und von den Präparationsbedingungen.

Der Absolutwert des negativen Effekts $-N(B)$ wächst in Abb. 5 nahezu linear mit der magnetischen Induktion B an. Zu seiner phänomenologischen Beschreibung eignet sich deshalb ein Potenz-Gesetz von der Form

$$N(B) = N_1 \cdot (B/\text{kG})^n \quad (5)$$

Bei den meisten der untersuchten Si-Proben liegt der Exponent n zwischen 0,8 und 1,0. In einigen wenigen Fällen - insbesondere auf niedrigen Temper-Stufen - wurden aber auch Werte bis zu 0,5 beobachtet. In diesen Fällen zeigt $\Delta\rho/\rho$ eine etwas kompliziertere Feld-Abhängigkeit als in Abb. 5: Vor dem Anstieg zu positiven Werten durchläuft $\Delta\rho/\rho$ in sehr kleinen Magnetfeldern ($B < 100$ G) noch ein Minimum bei negativen Werten. Ein sehr ähnliches Verhalten ist typisch für amorphes Ge bei tiefen Temperaturen. Es wird im Abschnitt 3.21 ausführlich diskutiert.

Die Temperatur-Abhängigkeit der beiden Effekte $P(B)$ und $N(B)$ ist in Abb. 7 für vier verschiedene Temper-Stufen aufgetragen. Beide Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ hängen ähnlich stark von der Vorbehandlung der Si-Probe ab wie die Leitfähigkeit σ (Abb. 3). Der Sättigungswert P_S des positiven Effekts ist bei allen Temperaturen umso größer, je höher die Probe getempert wurde (Abb. 7a). Bei tiefen Temperaturen hängt P_S auf allen Temper-Stufen nur wenig von der Temperatur ab. Etwa dort, wo die Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit in Abb. 3 von der MOTT-Beziehung abweicht (Pfeil), beginnt P_S stärker abzufallen. Der Abfall wird mit

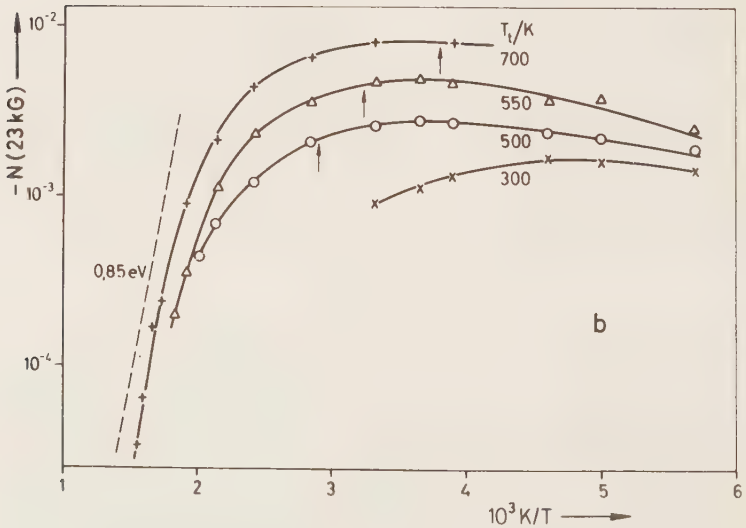
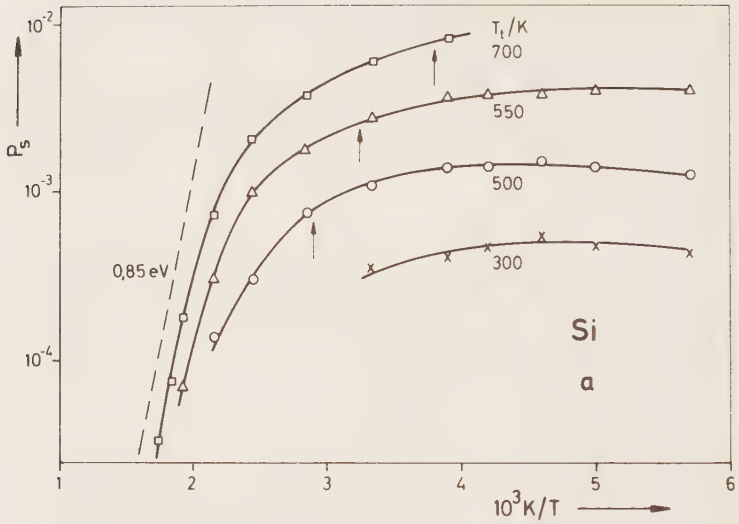


Abb. 7. Temperatur-Abhängigkeit a) des Sättigungswerts P_s von $P(B)$, b) des Absolutwerts von $N(23 \text{ kG})$ für verschiedene Temper-Stufen der in Abb. 3 betrachteten Si-Schicht.

steigender Temperatur immer steiler und nähert sich auf der höchsten Temper-Stufe ($T_t = 700 \text{ K}$) einem Exponential-Gesetz, bei dem die Aktivierungsenergie etwa den gleichen Wert erreicht wie bei der entsprechenden Leitfähigkeitskurve.

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für die Temperatur-Abhängigkeit des negativen Effekts (Abb. 7b). Der Absolutwert $-N(B)$ für $B = 23 \text{ kG}$ wächst beim Tempern ebenfalls an, allerdings weniger stark als P_S . Während der positive Effekt bei tiefen Temperaturen praktisch konstant ist, durchläuft $-N(B)$ auf allen Temper-Stufen mit steigender Temperatur ein flaches Maximum. Außerdem erfolgt der steile Abfall von $-N(B)$ jeweils bei etwas höherer Temperatur als im Falle von P_S .

Die Unterschiede im Verhalten von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ ergeben sich deutlicher aus der Abb. 8, wo das Verhältnis der beiden Größen über der reziproken Temperatur aufgetragen ist. Nach der ersten Temperung bei $T_t = 300 \text{ K}$ ist $-P_S/N(23 \text{ kG})$ noch relativ klein und zeigt nur eine geringe Temperatur-Abhängigkeit. Durch weiteres Tempern bei höheren Temperaturen wird das Verhältnis dann aber immer größer und fällt mit steigender Temperatur immer steiler ab. Der relative Anteil des positiven Effekts an der magnetischen Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ nimmt also beim Tempern zu. Er ist auf allen Temper-Stufen umso größer, je tiefer die Meß-Temperatur ist.

In Abb. 9 sind die Werte von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ über der zugehörigen Leitfähigkeit σ aufgetragen. Wie in Abb. 7 zeigen der positive und der negative Effekt auch hier qualitativ das gleiche Verhalten. Im Gegensatz zur Abb. 7 überschneiden sich in Abb. 9 aber die Meßkurven für die verschiedenen Temper-Stufen in komplizierter Weise. Der Grund dafür ist das unterschiedliche Temper-Verhalten von $\Delta\rho/\rho$ bei hohen

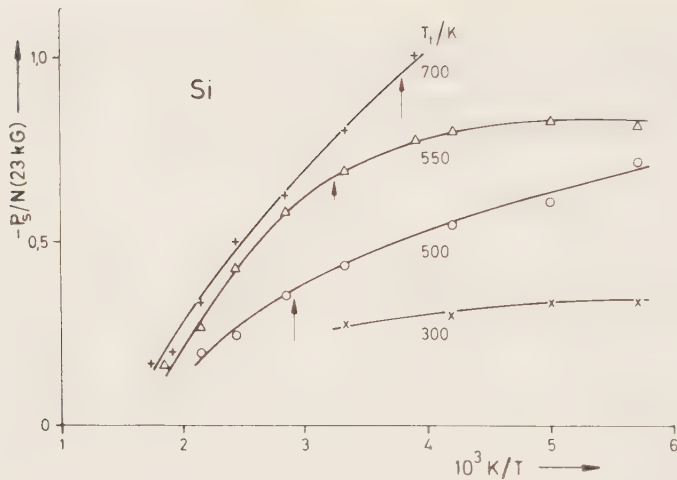


Abb. 8. Abhängigkeit des Verhältnisses von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ von der Proben-Temperatur und von der vorausgegangen Temperung der Si-Schicht.

und niedrigen Leitfähigkeitswerten. Bei großen Werten von σ , z.B. bei $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wo die Leitfähigkeit beim Tempern immer mehr auf die nicht-lokalisieren Zustände übergeht, nehmen beide Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ beim Tempern ab. Wenn dagegen nach dem Tempern noch der Leitfähigkeitsbeitrag von lokalisierten Zuständen dominiert, wie z.B. für $\sigma = 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, dann nehmen $P(B)$ und $-N(B)$ mit steigender Temper-Temperatur zu.

Dieses Verhalten legt die Vermutung nahe, daß die beiden Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ mit einem Hopping-Beitrag zur Leitfähigkeit verknüpft sind. Die Vermutung wird gestützt durch die Abhängigkeit von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ vom zugehörigen Leitfähigkeitswert: Nach dem Tempern bei $T_t = 300 \text{ K}$, wo σ noch im ganzen Temperatur-Bereich der MOTT-Beziehung genügt (Abb. 3b), hängen P_S und $-N(23 \text{ kG})$ praktisch nicht vom Wert von σ ab (Abb. 9). Auf den höheren Temper-Stufen fallen beide Effekte zu hohen Leitfähigkeitswerten hin ab. Der

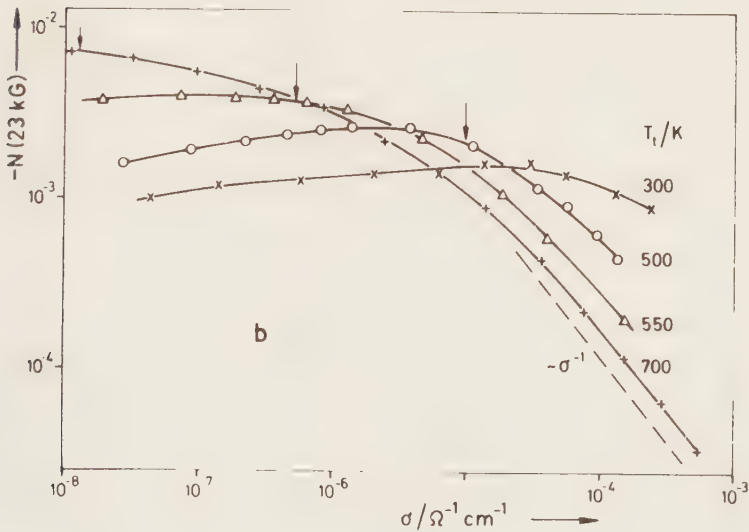
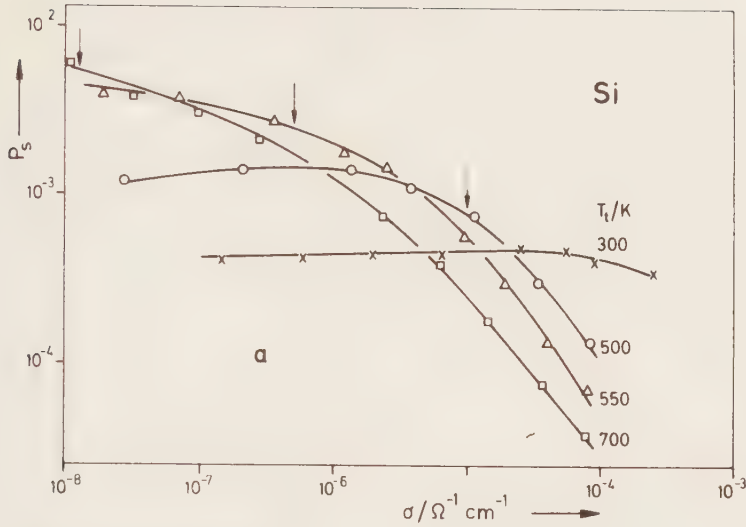


Abb. 9. Die Werte von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ aus Abb. 7 als Funktion der zugehörigen Leitfähigkeit σ .

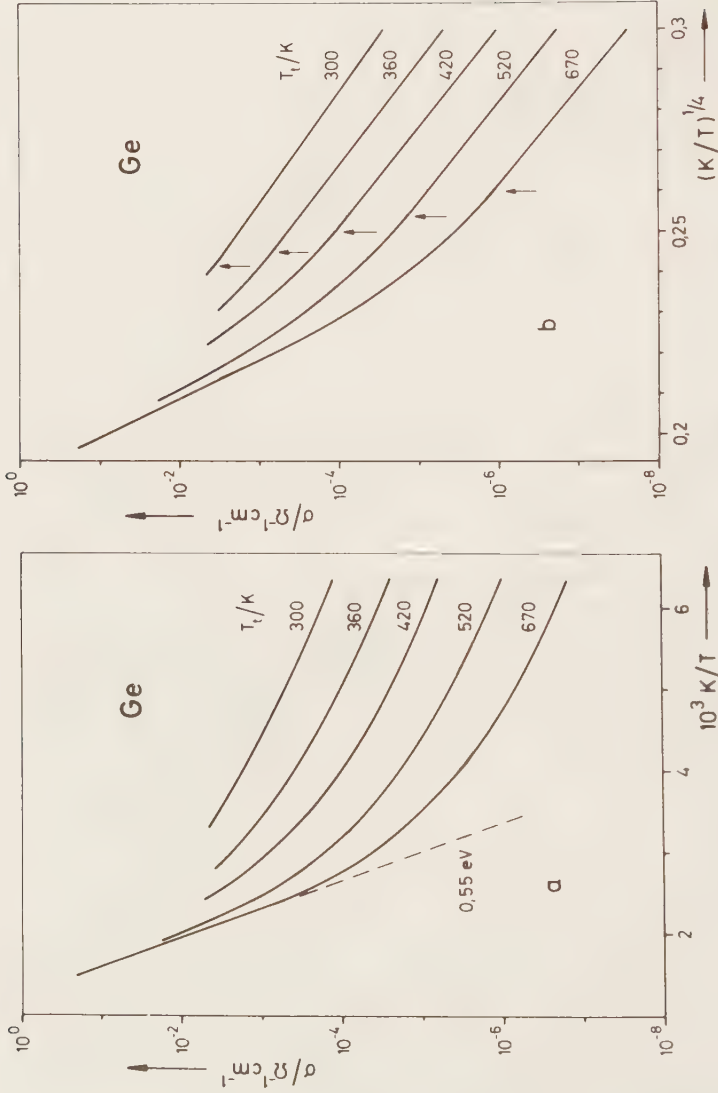


Abb. 10. Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ für verschiedene Temper-Stufen einer amorphen Ge-Schicht. a) Auftragung von σ gegen $1/T$. b) σ als Funktion von $1/T^{1/4}$.

Abfall beginnt jeweils ungefähr dort, wo die Leitfähigkeit nicht mehr der MOTT-Beziehung genügt (Pfeil). Nach der Temperung bei $T_t = 700 \text{ K}$ ist der Abfall am steilsten. Sowohl P_S in Abb. 9a als auch $-N(23 \text{ kG})$ in Abb. 9b verlaufen jetzt bei den höchsten Leitfähigkeitswerten ungefähr proportional zu σ^{-1} . Wegen $\Delta\rho/\rho = -\Delta\sigma/\sigma$ entspricht dieses Verhalten der exponentiellen Temperatur-Abhängigkeit der beiden Effekte in Abb. 7, bei der etwa die gleiche Aktivierungsenergie auftritt wie bei der Leitfähigkeit in Abb. 3a.

3.2 Amorphes Germanium

3.21 Undotiertes Material

Die elektrische Leitfähigkeit von undotiertem amorphem Ge hängt ähnlich stark von den Präparationsbedingungen ab wie die von amorphem Si [27]. Abb. 10 zeigt die Temperatur-Abhängigkeit von σ für verschiedene Temper-Stufen einer Ge-Schicht, die mit einer Rate von etwa 150 Å/s bei 300 K aufgedampft wurde. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie in Abb. 3 für Si, wobei allerdings die Leitfähigkeitswerte für Ge um etwa drei Größenordnungen höher liegen. Außerdem sind die Steigungen der Geraden in der $1/T^{1/4}$ -Auftragung (Abb. 10b) mit $T_0 \approx 7 \cdot 10^7 \text{ K}$ deutlich kleiner als bei Si, und die Aktivierungsenergie des Leitfähigkeitsbeitrags der nicht-lokalisierten Zustände beträgt - entsprechend dem geringeren Bandabstand von Ge - nur $0,55 \text{ eV}$ (Abb. 10a). Für die zu $T = \infty$ extrapolierten Leitfähigkeitswerte haben die genannten Unterschiede zu Si eine gegenläufige Wirkung, so daß sich für amorphes Ge ähnliche Werte wie bei Si ergeben: Aus der Geraden in der $1/T$ -Darstellung ergibt sich für die höchste Temper-Stufe ($T_t = 670 \text{ K}$) ein σ_0 -Wert von $2 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, und die extrapolierten Werte für $1/T^{1/4} = 0$ nehmen beim Tempern von $5 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für $T_t = 300 \text{ K}$ auf etwa $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für $T_t = 670 \text{ K}$ ab.

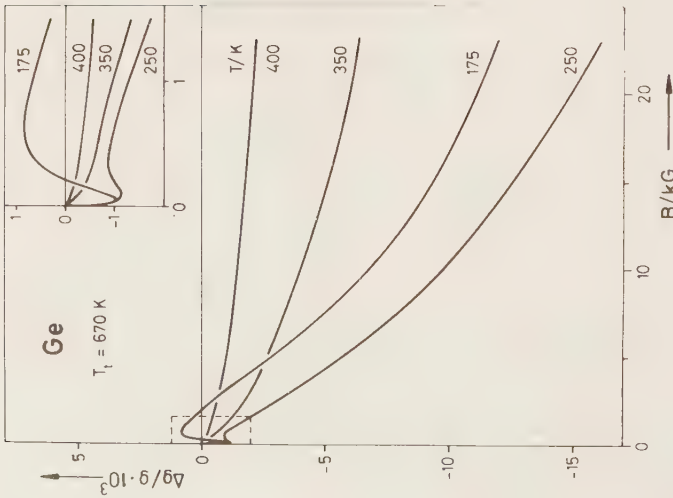


Abb. 11. Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta \rho / \rho$ von der magnetischen Induktion B und der Proben-Temperatur T auf der höchsten Temperaturstufe ($T_t = 670 \text{ K}$) von amorphem Ge.

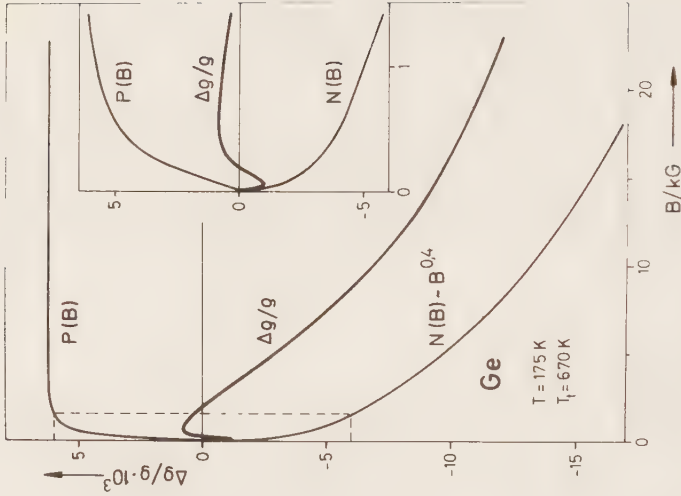


Abb. 12. Zerlegung der $\Delta \rho / \rho$ -Kurve für $T = 175 \text{ K}$ aus Abb. 11 in die Komponenten $P(B)$ und $N(B)$.

In Abb. 11 ist die Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung von der magnetischen Induktion B für verschiedene Temperaturen der höchsten Temper-Stufe $T_t = 670$ K dargestellt. Im Gegensatz zu amorphem Si (Abb. 4) ist hier $\Delta\rho/\rho$ bei hohen Temperaturen ($T = 350$ und 400 K) rein negativ. Außerdem sind diese Kurven stärker gekrümmt als der negative Effekt $N(B)$ bei Si. Ihre Feld-Abhängigkeit kann jedoch ebenfalls recht gut durch das Potenz-Gesetz (5) angenähert werden, wenn für den Exponenten n Werte um $0,5$ gewählt werden.

Unterhalb von $T = 300$ K zeigt $\Delta\rho/\rho$ in schwachen Magnetfeldern eine relativ komplizierte Abhängigkeit von B . Wie aus der Ausschnitt-Vergrößerung in Abb. 11 zu ersehen ist, durchläuft $\Delta\rho/\rho$ bei 175 K und 250 K mit steigendem B -Feld zunächst ein Minimum und dann ein Maximum, das mit fallender Temperatur immer stärker hervortritt. Die Meßkurven mit dieser komplizierten Struktur können wie im Fall des amorphen Si (Abb. 5) als Superposition einer positiven und einer negativen Komponente von $\Delta\rho/\rho$ gedeutet werden. In Abb. 12 ist die Zerlegung der Meßkurve für $T = 175$ K in diese beiden Effekte dargestellt. Mit der Annahme, daß $N(B)$ einem ähnlichen Potenz-Gesetz genügt wie der rein negative Effekt bei hohen Temperaturen, nämlich $-N(B) \sim B^{0,4}$, ergibt sich für den positiven Effekt $P(B)$ das gleiche Sättigungsverhalten wie bei amorphem Si (Abb. 5). Die Anpassung von Formel (2) an die Werte von $P(B)$ ergibt für B_0 einen etwa dreimal größeren Wert als bei Si, nämlich $0,27$ kG. Wie im Falle des Si ist B_0 auch bei Ge unabhängig von der Meß-Temperatur und von den Präparationsbedingungen.

Die im Vergleich zu amorphem Si (Abb. 4) kompliziertere Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ in Abb. 11 ist offenbar lediglich eine Folge der schwächeren Abhängigkeit des negativen Effekts. Während bei Si der Exponent n in Gleichung (2) nahe bei 1 liegt, nimmt er bei Ge noch Werte von weniger

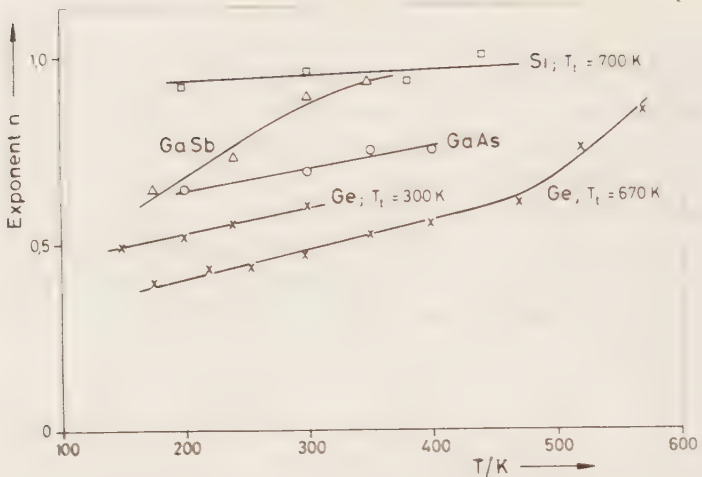


Abb. 13. Der Exponent n aus $N(B) = N_t \cdot (B/kG)^n$ für verschiedene amorphe Substanzen als Funktion der Temperatur.

als 0,5 an. In Abb. 13 ist n für die Temner-Stufen $T_t = 300$ K und $T_t = 670$ K über der absoluten Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind einige Werte für Si, GaAs und GaSb mit eingetragen. Die Werte von n für Ge wachsen auf beiden Temner-Stufen mit steigender Temperatur an und durchlaufen dabei Werte zwischen 0,4 und etwa 0,8.

Die beiden Effekte $P(B)$ und $N(B)$ zeigen qualitativ die gleiche Temperatur-Abhängigkeit wie bei amorphem Si. Für die in Abb. 11 betrachtete Temner-Stufe $T_t = 670$ K ist in Abb. 14 der Sättigungswert P_S des positiven Effekts zusammen mit $-N(23 \text{ kG})$ über der reziproken Temperatur aufgetragen. Bei tiefen Temperaturen hat $-N(23 \text{ kG})$ einen nahezu konstanten Wert von etwa 2%. Oberhalb der Temperatur, bei der σ von der MOTT-Beziehung abweicht (Pfeil), fällt $-N(B)$ mit wachsender Temperatur immer steiler ab und nähert sich bei den höchsten Temperaturen einer exponentiellen Abhängigkeit mit etwa der gleichen Aktivierungsenergie

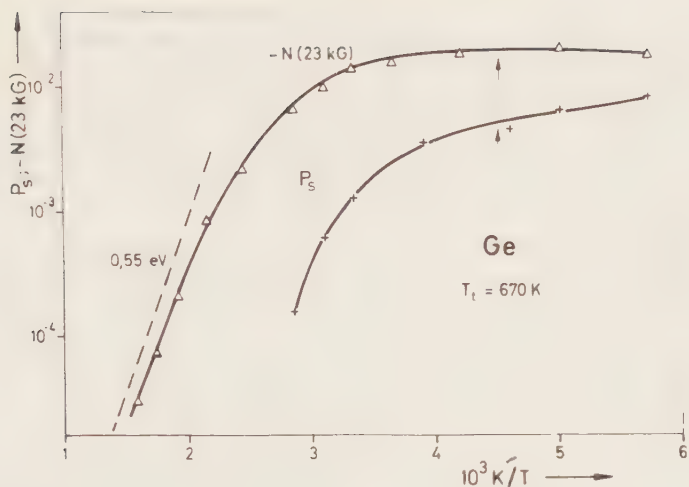


Abb. 14. Temperatur-Abhängigkeit von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ auf der höchsten Temper-Stufe ($T_t = 670 \text{ K}$) von amorphem Ge.

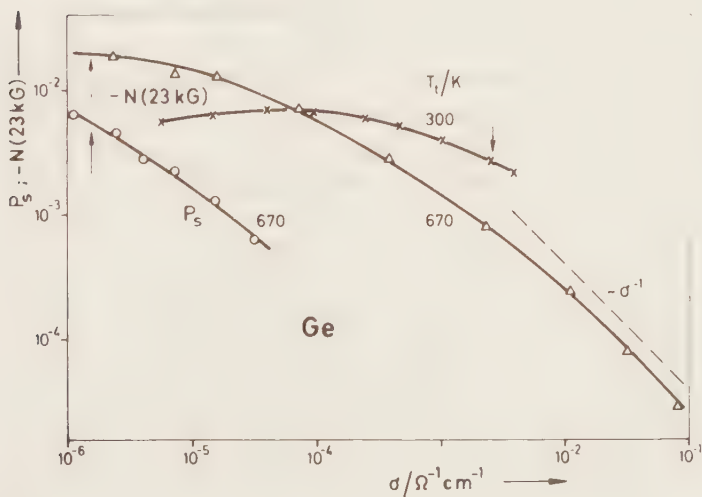


Abb. 15. Die Werte von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ für eine bzw. zwei Temper-Stufen von amorphem Ge als Funktion der zugehörigen Leitfähigkeit σ .

wie die Leitfähigkeit in Abb. 10. Der Sättigungswert P_S des positiven Effekts fällt wie bei amorphem Si (Abb. 7) mit steigender Temperatur schneller ab als $-N(23 \text{ kG})$. Bei Temperaturen oberhalb von 330 K ist in der Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ (Abb. 11) keine Struktur mehr festzustellen, so daß P_S nicht mehr bestimmt werden kann.

Wie im Fall von Si (Abb. 7) werden $P(B)$ und $-N(B)$ auch bei Ge durch eine Temperung im ganzen untersuchten Temperatur-Bereich vergrößert. Auch das Verhältnis von $P(B)$ und $-N(B)$ wird beim Tempern größer. Auf den ersten drei Temper-Stufen der betrachteten Ge-Schicht (bis $T_t = 420 \text{ K}$) war $\Delta\rho/\rho$ sogar bis hinunter zu $T = 80 \text{ K}$ rein negativ und ließ keinen Beitrag von $P(B)$ zur magnetischen Widerstandsänderung erkennen. Der relative Anteil von $P(B)$ an $\Delta\rho/\rho$ ist also bei Ge kleiner als im Fall des Si. Zu diesem Schluß kommt man auch beim Vergleich der Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ in Abb. 4 und Abb. 11. Sie wird bei Si viel stärker vom positiven Effekt beherrscht als bei Ge.

In Abb. 15 sind die Werte von $-N(23 \text{ kG})$ für die niedrigste und für die höchste Temper-Stufe über den zugehörigen Leit-fähigkeitswerten aufgetragen. Auch hier ergibt sich quali-tativ das gleiche Bild wie bei amorphem Si in Abb. 9. Für $T_t = 300 \text{ K}$, wo für σ im ganzen Temperatur-Bereich die MOTT-Beziehung erfüllt ist (Abb. 10b), zeigt $-N(23 \text{ kG})$ nur eine schwache Abhängigkeit von σ . Nach der Temperung bei $T_t = 670 \text{ K}$ fällt der negative Effekt dagegen mit wachsender Leit-fähigkeit immer schneller ab und nähert sich schließlich einer Proportionalität zu σ^{-1} , die in der Temperatur-Abhängigkeit dem exponentiellen Abfall mit der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit in Abb. 14 entspricht. Außer den beiden Kur-ven für den negativen Effekt ist in Abb. 15 auch die Abhänge-keit des positiven Effekts vom Wert der zugehörigen Leit-fähigkeit dargestellt. Wie bei Si (Abb. 9) fällt auch hier P_S

mit wachsender Leitfähigkeit schneller ab als $-N(23 \text{ kG})$.

Sieht man von der unterschiedlichen Feld-Abhängigkeit des negativen Effekts ab, so zeigt die magnetische Widerstandsänderung von amorphem Ge qualitativ das gleiche Verhalten wie bei Si. Die beiden Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ sind also offenbar auch bei Ge mit dem Beitrag der lokalisierten Zustände zur Leitfähigkeit verknüpft.

Die Untersuchungen an dotiertem amorphem Ge, über die im nächsten Abschnitt berichtet wird, zeigen, daß die positive Komponente von $\Delta\rho/\rho$ durch den Zusatz von bestimmten Elementen (As, In, Sb) stark geändert werden kann. Mit steigender Konzentration der Fremdatome nimmt sowohl der Sättigungswert P_S als auch der Parameter B_0 zu. Dieses Ergebnis wirft die Frage auf, ob der bei undotiertem Ge beobachtete positive Effekt eine Eigenschaft des reinen Materials ist oder ob er durch Fremdstoffe bedingt ist, wie z.B. Sauerstoff oder Kohlenstoff-Verbindungen, die beim Aufdampfen oder Tempern in die amorphen Schichten mit eingebaut werden. Zur Klärung dieser Frage wurde der Restgas-Druck beim Aufdampfen von 10^{-6} bis auf $5 \cdot 10^{-4}$ Torr und beim Tempern bis auf 10^{-2} Torr erhöht. Dabei konnte jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit keine Änderung von B_0 und P_S festgestellt werden.

Außerdem wurden Ge-Schichten untersucht, die von DONOVAN [29] in einem Vakuum von 10^{-8} Torr aufgedampft wurden. Infolge der niedrigen Aufdampftrate von 3 Å/s und der hohen Substrat-Temperatur von 500 K war die Leitfähigkeit der ungetemperten Schichten bereits ähnlich niedrig wie bei der Probe in Abb. 10 nach dem Tempern bei $T_t = 670 \text{ K}$. Der positive Effekt konnte deshalb bei diesen Schichten auch ohne vorherige Temperung beobachtet werden. Die Analyse der Meßkurven ergab den gleichen Wert für B_0 wie bei allen anderen undotierten Proben und auch ähnliche Werte für P_S . Nach diesen Ergebnissen kann also $P(B)$ nicht durch Fremdatome bedingt sein, die beim Auf-

dampfen oder Tempern in das amorphe Material mit eingebaut werden.

3.22 Dotiertes Material

Am Fall des amorphen Ge wurde der Einfluß von Fremdatomen auf die magnetische Widerstandsänderung untersucht. Dazu wurde Ge in der Schmelze mit 0,03 bis 3 Atom-Prozent As, Ga, In und Sb sowie mit Cu und Fe dotiert. Nach dem Abschrecken wurde dieses Material zerkleinert und mit Hilfe des Flash-Verfahrens auf Quarz-Unterlagen aufgedampft. Alle dotierten Ge-Schichten und die Vergleichsproben aus undotiertem Material wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt (Substrat-Temperatur = 300 K, Aufdampf-Rate $\approx 100 \text{ \AA/s}$, Schichtdicke $\approx 3000 \text{ \AA}$).

Die elektrische Leitfähigkeit der dotierten Ge-Schichten hängt ganz ähnlich von der thermischen Vorbehandlung ab wie die von reinem Ge in Abb. 10. Deutliche Unterschiede zwischen verschiedenen dotierten Proben ergaben sich erst nach der Temperung bei $T_t = 670 \text{ K}$. In Abb. 16 ist die Temperatur-Abhängigkeit von σ auf dieser Temper-Stufe für die Schichten mit 0, 1, 2 und 3% Sb-Gehalt aufgetragen. Die Dotierung mit weniger als 1% Sb ergab keinen merklichen Einfluß auf den Absolutwert von σ . Selbst bei der Probe mit 1% Sb liegt die Zunahme von σ noch im Rahmen der durch die Präparation bedingten Schwankungen. Bemerkenswert ist jedoch, daß die Aktivierungsenergie E_a bei hohen Temperaturen durch die Dotierung von 0,55 eV auf 0,5 eV abgenommen hat. Wie der Einsatz in Abb. 16 zeigt, ist diese Tendenz bereits bei den mit 0,1 und 0,3% Sb dotierten Proben vorhanden. Sie setzt sich auch bei den Schichten mit 2 und 3% Sb-Gehalt fort, so daß bei der letzteren nur noch eine Aktivierungsenergie von 0,4 eV zu beobachten ist.

Bei kristallinem Ge hat die Dotierung mit Sb eine Erhöhung der Störleitung zur Folge, und der Einsatzzpunkt der Eigen-

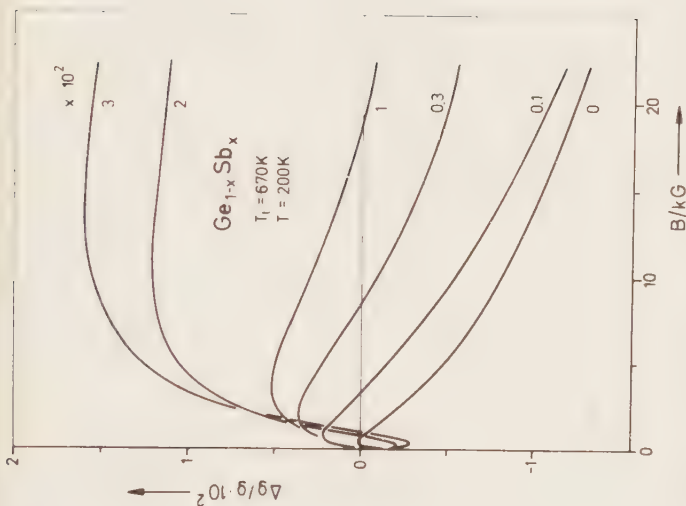


Abb. 17. Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ bei $T = 200$ K von der magnetischen Induktion B für verschiedene mit Sb-dotierte und bei 670 K getemperte amorphe Ge-Proben.

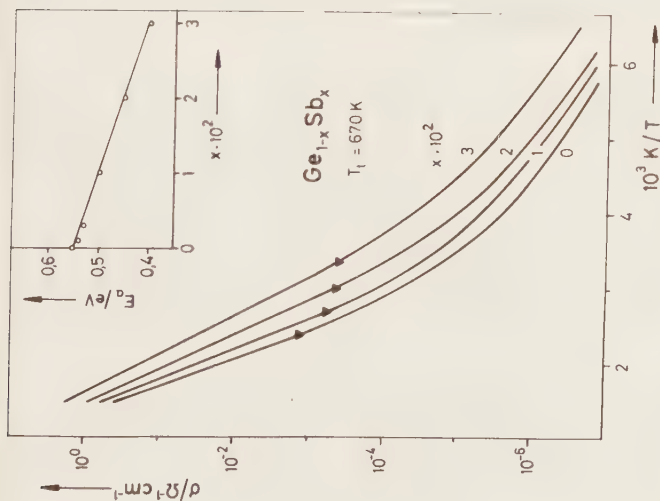


Abb. 16. Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ für verschiedene mit Sb dotierte Ge-Schichten nach der Temperaturung bei $T_1 = 670$ K. Der Einsatz zeigt die Aktivierungsenergie E_a oberhalb der Dreiecke als Funktion des Sb-Gehalts x .

leitung verschiebt sich mit steigender Sb-Konzentration zu höheren Temperaturen [30]. Auch bei den amorphen Ge-Proben in Abb. 16 ist σ bei tiefen Temperaturen umso größer, je höher der Sb-Gehalt ist. Das zweite Kriterium für eine echte Dotierung ist bei diesen Schichten jedoch nicht erfüllt. Dem Einsatz der Eigenleitung bei Kristallen entspricht nämlich bei amorphen Halbleitern der Übergang in den Leitfähigkeitsbereich mit konstanter Aktivierungsenergie E_a [12,17]. Dieser Übergang ist in Abb. 16 durch ein Dreieck auf der jeweiligen Meßkurve gekennzeichnet. Er verschiebt sich mit wachsender Sb-Konzentration nicht zu höheren, sondern zu tieferen Temperaturen.

Das letztere Verhalten ist charakteristisch für Mischkristalle, wie z.B. $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, bei denen sich nicht die Störstellen-Konzentration, sondern der Bandabstand mit dem Mischungsverhältnis ändert [31]. Offenbar erlaubt die Unordnung in amorphem Ge, daß bei den meisten Sb-Atomen alle fünf Valenzbindungen abgesättigt sind [17], so daß sie auf die Eigenschaften dieses amorphen Halbleiters einen ähnlichen Einfluß haben wie isoelektrische Fremdatome bei Kristallen [32].

Der Einfluß der Sb-Dotierung auf die magnetische Widerstandsänderung von amorphem Ge ist in Abb. 17 dargestellt. Aufgetragen ist die Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ bei $T \approx 200$ K für sechs verschiedene Sb-Konzentrationen zwischen 0 und 3%. Im Gegensatz zur Leitfähigkeit unterscheidet sich $\Delta\rho/\rho$ bereits bei 0,1 und 0,3% Sb-Gehalt recht deutlich von der magnetischen Widerstandsänderung der undotierten Schicht. Das Maximum von $\Delta\rho/\rho$ verschiebt sich mit steigender Sb-Konzentration zu höheren Feldstärken B und nimmt dabei immer größere Werte an. Gleichzeitig geht $\Delta\rho/\rho$ bei hohen Feldstärken von negativen zu positiven Werten über.

Alle Meßkurven in Abb. 17 können wie im Fall des undotierten Ge (Abb. 12) als Überlagerung eines positiven und eines

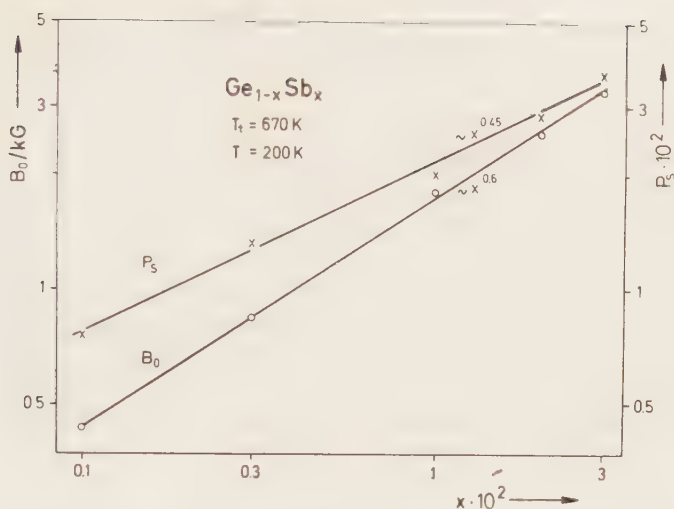


Abb. 18. Der Sättigungswert P_S und der Parameter B_0 aus (2) als Funktion des Sb-Gehalts x der amorphen Ge-Schichten.

negativen Effekts gedeutet werden. Die systematische Veränderung des Kurvenbildes in Abb. 17 läßt erkennen, daß sowohl der Sättigungswert P_S des positiven Effekts als auch die den Beginn der Sättigung bestimmende Größe B_0 mit steigender Sb-Konzentration anwächst. Nimmt man an, daß der negative Effekt durch die Dotierung nicht geändert wird und wie bei der undotierten Schicht der Beziehung $N(B) = -5,5 \cdot 10^{-3} (B/\text{kG})^{0,4}$ genügt, so ergibt die Analyse der verschiedenen $\Delta\rho/\rho$ -Kurven die in Abb. 18 aufgetragenen Werte für P_S und B_0 . Die Zunahme beider Größen mit der Sb-Konzentration x läßt sich durch Potenz-Gesetze beschreiben, bei denen der Exponent Werte von 0,45 bzw. 0,6 annimmt.

Die magnetische Widerstandsänderung zeigt bei den Ge-Schichten mit Sb-Zusätzen qualitativ die gleiche Temperatur-Abhängigkeit wie bei undotiertem Ge. Als Beispiel ist in Abb. 19 das typische Verhalten einer mit 1% Sb dotierten Ge-Probe dargestellt. Bei hohen Temperaturen ($T = 350$ und 400 K) nimmt

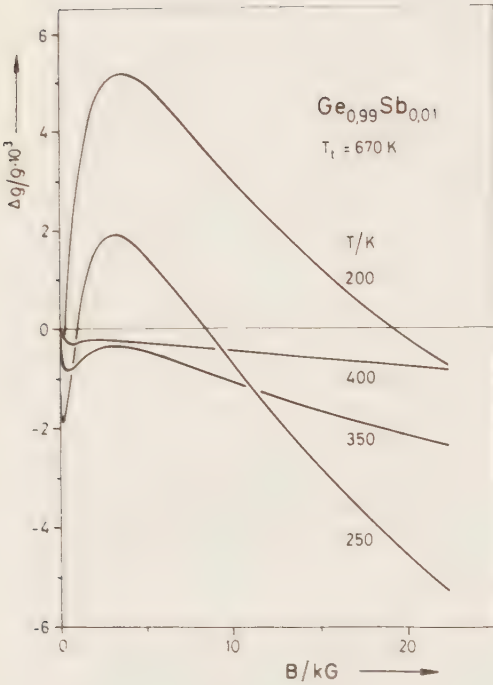


Abb. 19. Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ von der magnetischen Induktion B und von der Proben-Temperatur T bei einer mit 1% Sb dotierten Ge-Schicht.

$\Delta\rho/\rho$ im ganzen untersuchten Magnetfeld-Bereich nur negative Werte an. Im Gegensatz zum reinen Ge (Abb. 11) weist hier aber schon eine deutliche Struktur der Meßkurven bei kleinen B -Werten auf das Vorhandensein des positiven Effekts hin. Mit sinkender Temperatur treten die Extrema immer stärker hervor und $\Delta\rho/\rho$ geht immer mehr zu positiven Werten über. Wie beim undotierten Ge nehmen also beide Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ mit steigender Temperatur ab, und zwar fällt wieder $P(B)$ schneller ab als der Absolutwert des negativen Effekts $-N(B)$.

Die Analyse der Meßkurven in Abb. 19 ergibt, daß der Sättigungsparameter B_0 im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht von der Temperatur abhängt. Außerdem ist B_0 wie bei undotiertem Ge

Amorphe Substanz	B_0 kG	r eV	τ s
Si	0,1	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
Ge	0,27	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$
Ge _{0,99} Ga _{0,01}	0,27	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$
Ge _{0,99} In _{0,01}	5	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
Ge _{0,99} As _{0,01}	0,7	$8 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$
Ge _{0,99} Sb _{0,01}	1,8	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$
GaAs	2	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$
GaSb	3	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$
InAs	≥ 10	$\geq 10^{-4}$	$\leq 7 \cdot 10^{-12}$
InSb	≈ 10	$\approx 10^{-4}$	$\approx 7 \cdot 10^{-12}$
InP	≥ 10	$\geq 10^{-4}$	$\leq 7 \cdot 10^{-12}$

Tab. 1. Werte für den Sättigungsparameter B_0 aus der phänomenologischen Beziehung (2) für $P(B)$. r und τ sind Größen, die in dem Modell von SOSNOWSKI und ZARĘBA (Abschnitt 4.3) auftreten.

und Si unabhängig von der thermischen Vorbehandlung der Proben. Zu dem gleichen Ergebnis führten auch die Untersuchungen an amorphem Ge, das mit 1% As, Ga und In dotiert wurde. Die Werte von B_0 für diese amorphen Materialien sind in Tab. 1 angegeben. Der größte Wert und damit der stärkste positive Effekt tritt bei der Dotierung mit In auf, während der Zusatz von Ga innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf $\Delta\rho/\rho$ erkennen läßt.

Ein ganz anderes Verhalten als die mit As, Ga, In und Sb dotierten Proben zeigten die Ge-Schichten mit Cu- und Fe-Zusätzen. In Abb. 20 ist die Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit für vier Proben mit 0 bis 1% Fe-Gehalt dargestellt. Wie bei der Dotierung mit Sb (Abb. 16) nimmt auch hier die Aktivierungs-

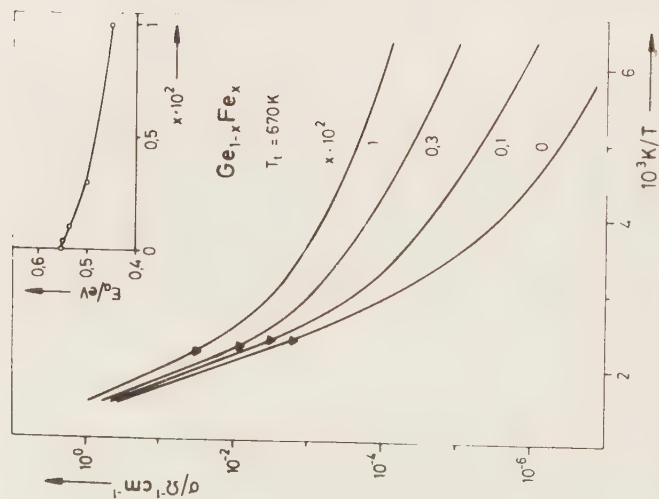


Abb. 20. Temperatur-Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ für verschiedene mit Fe dotierte Ge-Schichten nach der Temperung bei $T_1 = 670 \text{ K}$. Der Einsatz zeigt die Aktivierungsenergie E_a oberhalb der Dreiecke als Funktion des Fe-Gehalts x .

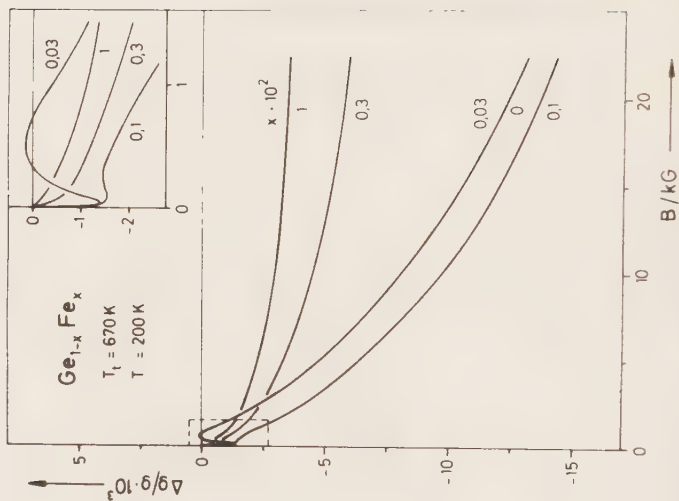


Abb. 21. Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta \rho / \rho$ bei $T = 200 \text{ K}$ von der magnetischen Induktion B für verschiedene mit Fe dotierte und bei 670 K getemperte Ge-Schichten.

energie E_a bei hohen Temperaturen mit wachsender Konzentration der Fremdatome ab (s. Einsatz in Abb. 20). Im Gegensatz zu den Sb-haltigen Schichten verschiebt sich hier aber der Einsatzpunkt der Eigenleitung (gekennzeichnet durch die Dreiecke auf den Kurven) mit steigendem Fe-Gehalt zu höheren Temperaturen. Außerdem nimmt die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen viel stärker zu als bei den entsprechenden Schichten in Abb. 16.

Dieses Ergebnis läßt zunächst vermuten, daß der Zusatz von Fe-Atomen eine echte Dotierung von amorphem Ge bewirkt. Eine ganz ähnliche Kurvenschar wie die in Abb. 20 kann nun aber auch erhalten werden, wenn reines Ge - unter sonst gleichen Bedingungen - bei Substrat-Temperaturen zwischen 500 und 550 K aufgedampft wird. Obwohl beide Arten von Aufdampfschichten noch das für amorphe Halbleiter charakteristische Temper-Verhalten [25] zeigen, ist doch anzunehmen, daß sie partiell kristallin sind. Während bei den reinen Proben die hohe Substrat-Temperatur für die Entstehung von Kristalliten verantwortlich sein dürfte, könnte sie bei den Fe-haltigen Proben durch Schwankungen der Fe-Konzentration bedingt sein, wodurch lokal eine für die Kristallisation ausreichende Zusammensetzung erreicht wird. Fe besitzt ja in festem Ge nur eine Löslichkeit von etwa 10^{12}cm^{-3} [33] und ist deshalb wahrscheinlich schon in dem polykristallinen Verdampfer-Material stark inhomogen verteilt. Die Vermutung, daß die Fe-haltigen Proben von Abb. 20 partiell kristallin sind, wird noch gestützt durch die Beobachtung, daß Ge-Schichten mit mehr als 1% Fe-Gehalt bereits ein deutlich polykristallines Verhalten zeigen.

Auch die magnetische Widerstandsänderung der mit Fe dotierten Ge-Schichten zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie bei den oben erwähnten reinen Ge-Proben. In Abb. 21 ist die Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ bei $T = 200 \text{ K}$ für fünf Schichten mit verschiedener Fe-Konzentration dargestellt. Zwischen den Proben

mit 0 und 0,03% Fe-Gehalt kann innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied festgestellt werden. Mit weiter steigender Fe-Konzentration verändern sich die Kurven in Abb. 21 ganz ähnlich wie bei undotiertem amorphem Ge (Abb. 11), wenn die Meß-Temperatur erhöht wird: $\Delta\rho/\rho$ wird immer stärker vom negativen Effekt beherrscht, aber auch dessen Absolutwert nimmt immer mehr ab.

Amorphes Ge mit Cu-Zusätzen zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie die Fe-haltigen Proben. Fe und Cu haben demnach in geringen Konzentrationen (Fe bis 0,03%, Cu bis 0,3%) keinen Einfluß auf die magnetische Widerstandsänderung von amorphem Ge. Höhere Konzentrationen dieser Fremdatome bewirken eine Abnahme von $\Delta\rho/\rho$ - insbesondere von $P(B)$ - die offenbar durch die partielle Kristallisation dieser Proben bedingt ist.

Aus dem letzteren Ergebnis kann ein wichtiger Schluß über den positiven Effekt abgeleitet werden. Er kann weder bei undotiertem Ge noch bei den mit As, In und Sb dotierten Proben mit eventuell vorhandenen kristallinen Bereichen verknüpft sein, sondern muß - wie auch der negative Effekt - eine Eigenschaft des amorphen Ge selbst sein.

3.3 Amorphe III-V-Verbindungen

Ober die Meßergebnisse an den amorphen III-V-Verbindungen soll hier nicht mit der gleichen Ausführlichkeit wie bei Si und Ge berichtet werden. Soweit es wegen der teilweise recht niedrigen Umwandlungstemperaturen [25] überhaupt möglich war, den Einfluß einer Temperung auf $\Delta\rho/\rho$ zu untersuchen, ergab sich qualitativ das gleiche Verhalten wie bei Si und Ge. Im folgenden soll nur die jeweils typische Feld-Abhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung betrachtet werden.

Die Meßkurven für amorphes GaAs in Abb. 22 weisen eine große Ähnlichkeit mit denen von Si in Abb. 4 auf. Der positive

energie E_a bei hohen Temperaturen mit wachsender Konzentration der Fremdatome ab (s. Einsatz in Abb. 20). Im Gegensatz zu den Sb-haltigen Schichten verschiebt sich hier aber der Einsatzzpunkt der Eigenleitung (gekennzeichnet durch die Dreiecke auf den Kurven) mit steigendem Fe-Gehalt zu höheren Temperaturen. Außerdem nimmt die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen viel stärker zu als bei den entsprechenden Schichten in Abb. 16.

Dieses Ergebnis läßt zunächst vermuten, daß der Zusatz von Fe-Atomen eine echte Dotierung von amorphem Ge bewirkt. Eine ganz ähnliche Kurvenschar wie die in Abb. 20 kann nun aber auch erhalten werden, wenn reines Ge - unter sonst gleichen Bedingungen - bei Substrat-Temperaturen zwischen 500 und 550 K aufgedampft wird. Obwohl beide Arten von Aufdampfschichten noch das für amorphe Halbleiter charakteristische Temper-Verhalten [25] zeigen, ist doch anzunehmen, daß sie partiell kristallin sind. Während bei den reinen Proben die hohe Substrat-Temperatur für die Entstehung von Kristalliten verantwortlich sein dürfte, könnte sie bei den Fe-haltigen Proben durch Schwankungen der Fe-Konzentration bedingt sein, wodurch lokal eine für die Kristallisation ausreichende Zusammensetzung erreicht wird. Fe besitzt ja in festem Ge nur eine Löslichkeit von etwa 10^{12}cm^{-3} [33] und ist deshalb wahrscheinlich schon in dem polykristallinen Verdampfer-Material stark inhomogen verteilt. Die Vermutung, daß die Fe-haltigen Proben von Abb. 20 partiell kristallin sind, wird noch gestützt durch die Beobachtung, daß Ge-Schichten mit mehr als 1% Fe-Gehalt bereits ein deutlich polykristallines Verhalten zeigen.

Auch die magnetische Widerstandsänderung der mit Fe dotierten Ge-Schichten zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie bei den oben erwähnten reinen Ge-Proben. In Abb. 21 ist die Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ bei $T = 200 \text{ K}$ für fünf Schichten mit verschiedener Fe-Konzentration dargestellt. Zwischen den Proben

mit 0 und 0,03% Fe-Gehalt kann innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied festgestellt werden. Mit weiter steigender Fe-Konzentration verändern sich die Kurven in Abb. 21 ganz ähnlich wie bei undotiertem amorphem Ge (Abb. 11), wenn die Meß-Temperatur erhöht wird: $\Delta\rho/\rho$ wird immer stärker vom negativen Effekt beherrscht, aber auch dessen Absolutwert nimmt immer mehr ab.

Amorphes Ge mit Cu-Zusätzen zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie die Fe-haltigen Proben. Fe und Cu haben demnach in geringen Konzentrationen (Fe bis 0,03%, Cu bis 0,3%) keinen Einfluß auf die magnetische Widerstandsänderung von amorphem Ge. Höhere Konzentrationen dieser Fremdatome bewirken eine Abnahme von $\Delta\rho/\rho$ - insbesondere von $P(B)$ - die offenbar durch die partielle Kristallisation dieser Proben bedingt ist.

Aus dem letzteren Ergebnis kann ein wichtiger Schluß über den positiven Effekt abgeleitet werden. Er kann weder bei undotiertem Ge noch bei den mit As, In und Sb dotierten Proben mit eventuell vorhandenen kristallinen Bereichen verknüpft sein, sondern muß - wie auch der negative Effekt - eine Eigenschaft des amorphen Ge selbst sein.

3.3 Amorphe III-V-Verbindungen

Ober die Meßergebnisse an den amorphen III-V-Verbindungen soll hier nicht mit der gleichen Ausführlichkeit wie bei Si und Ge berichtet werden. Soweit es wegen der teilweise recht niedrigen Umwandlungstemperaturen [25] überhaupt möglich war, den Einfluß einer Temperung auf $\Delta\rho/\rho$ zu untersuchen, ergab sich qualitativ das gleiche Verhalten wie bei Si und Ge. Im folgenden soll nur die jeweils typische Feld-Abhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung betrachtet werden.

Die Meßkurven für amorphes GaAs in Abb. 22 weisen eine große Ähnlichkeit mit denen von Si in Abb. 4 auf. Der positive

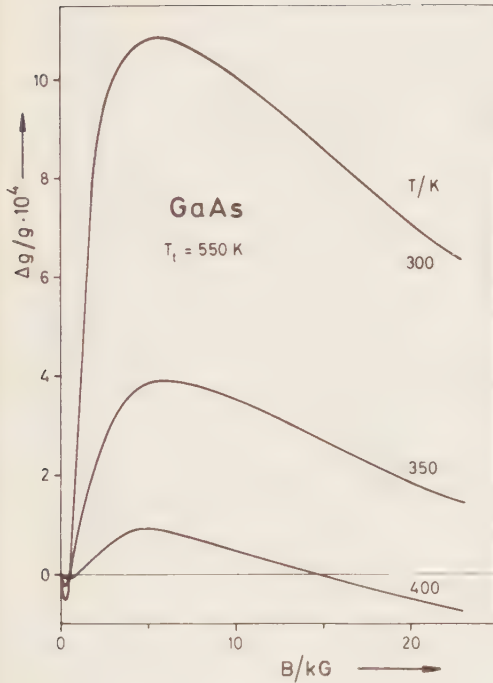


Abb. 22. Die für amorphes GaAs typische Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ von der magnetischen Induktion B und von der Proben-Temperatur T .

Effekt hat hier jedoch ein stärkeres Gewicht als bei Si und erreicht seinen Sättigungswert erst bei etwa 5 kG. Anders als bei Si tritt bei GaAs in kleinen B -Feldern ein schwaches Minimum auf. Es weist darauf hin, daß der negative Effekt das Potenz-Gesetz (5) befolgt, bei dem n deutlich kleiner ist als 1. Einige Werte von n , die nach der Zerlegung von $\Delta\rho/\rho$ in $P(B)$ und $N(B)$ bestimmt wurden, sind in Abb. 13 eingetragen. Sie wachsen mit steigender Temperatur von 0,6 auf etwa 0,8 an.

Bei amorphem GaSb dominiert wie im Fall des undotierten Ge (Abb. 11) der negative Effekt (Abb. 23). Er ist jedoch um mehr als eine Größenordnung kleiner als bei einer vergleichbaren Ge-Schicht, und die Exponenten n in der B -Abhängigkeit

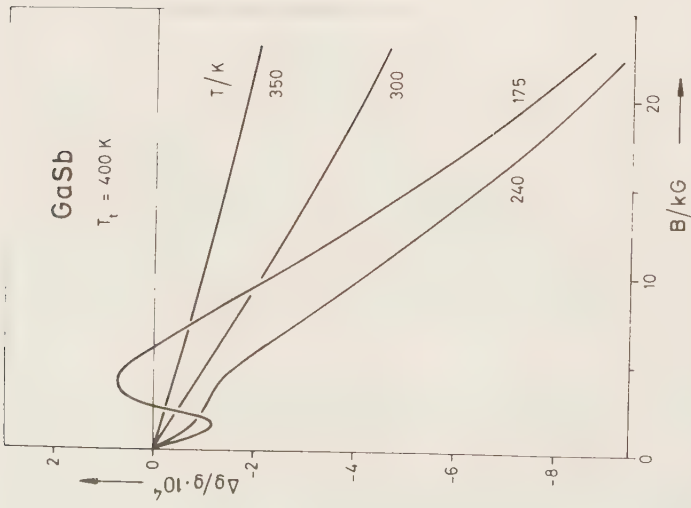


Abb. 23. Die relative Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ von amorphem GaSb als Funktion der magnetischen Induktion B und der Proben-Temperatur T .

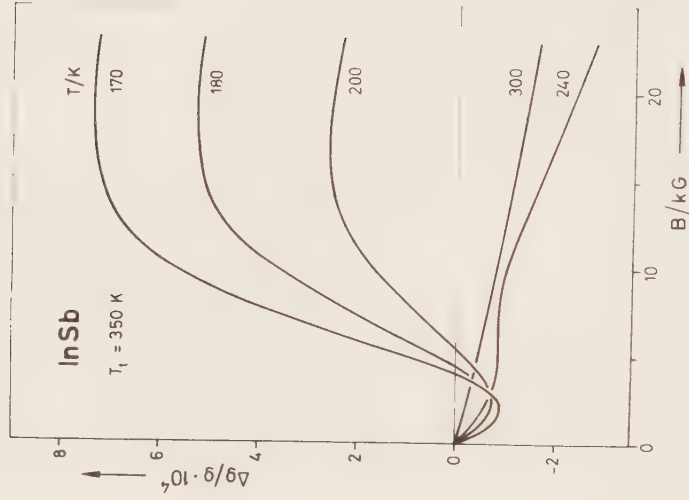


Abb. 24. Die relative Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ von amorphem InSb als Funktion der magnetischen Induktion B und der Proben-Temperatur T .

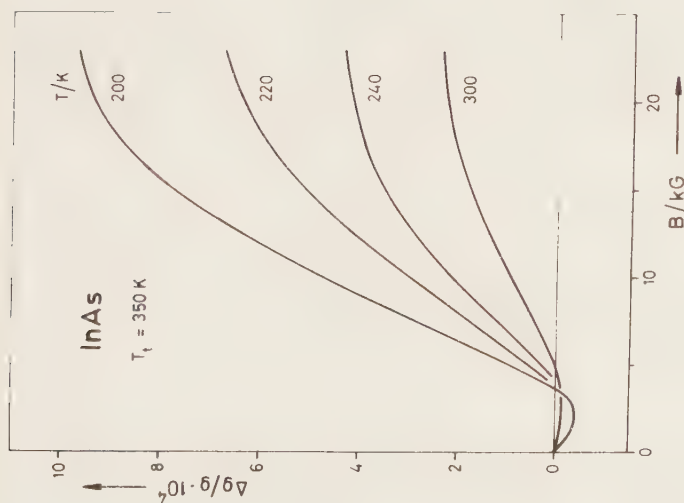


Abb. 26. Die relative Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ von amorphem InAs als Funktion der magnetischen Induktion B und der Proben-Temperatur T .

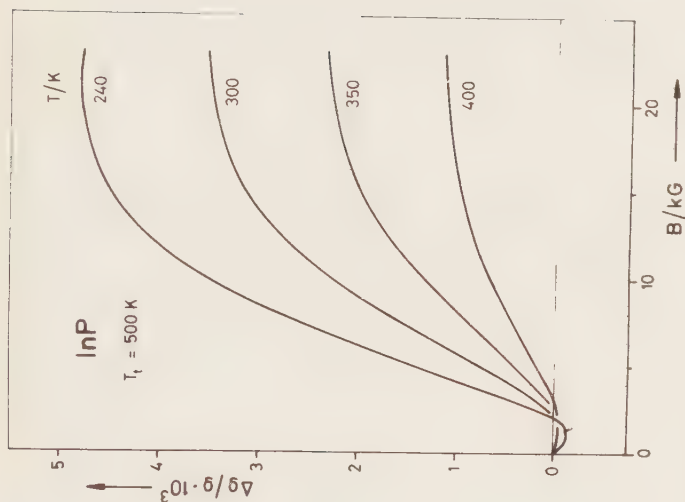


Abb. 26. Die für amorphes InP typische Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ von der magnetischen Induktion B und von der Proben-Temperatur T .

liegen näher bei 1 (Abb. 13). Auch bei tiefen Temperaturen ist das Kurvenbild ähnlich wie bei Ge in Abb. 11, wobei allerdings die Extrema von $\Delta\rho/\rho$ bei etwa 10mal größeren Magnetfeldern erscheinen.

Das Verhalten von InSb ist gekennzeichnet durch die starke Zunahme des positiven Effekts mit sinkender Temperatur (Abb. 24). Während bei $T = 300$ K noch kein Einfluß von $P(B)$ auf $\Delta\rho/\rho$ zu sehen ist, dominiert der positive Effekt schon bei $T = 200$ K. Er erreicht bei InSb seine Sättigungswerte erst bei hohen Magnet-Feldern von etwa 20 kG. Das Auftreten der Minima von $\Delta\rho/\rho$ weist darauf hin, daß auch hier der negative Effekt mit steigendem Magnetfeld schwächer als proportional zu B anwächst.

Bei amorphem InAs und InP ist der positive Effekt so stark, daß er bis hinauf zu den Umwandlungstemperaturen (etwa 400 K bzw. 700 K) dominiert. Die Kurvenbilder in Abb. 25 und 26 ähneln sich sehr stark. Bei InAs sind allerdings die Werte von $\Delta\rho/\rho$ um etwa eine Größenordnung kleiner als die entsprechenden Werte für InP. In kleinen Magnetfeldern ist $\Delta\rho/\rho$ in beiden Fällen schwach negativ. Da sich die Null-Durchgänge mit steigender Temperatur zu höheren B -Werten verschieben, ist anzunehmen, daß $P(B)$ auch hier mit wachsender Temperatur schneller abfällt als $-N(B)$. Die Minima von $\Delta\rho/\rho$ treten bei InAs etwas stärker in Erscheinung als bei InP, und der Null-Durchgang erfolgt bei etwas höheren B -Feldern. Demnach dürfte bei InAs der Einfluß des negativen Effekts auf die gemessene Widerstandsänderung stärker sein als bei InP, worauf auch die kleineren Absolutwerte von $\Delta\rho/\rho$ bei InAs hinweisen. Die Maxima von $\Delta\rho/\rho$ und damit auch die Sättigungswerte von $P(B)$ liegen bei beiden Substanzen außerhalb des untersuchten Feld-Bereichs.

Sieht man von GaSb ab, so wird die magnetische Widerstandsänderung der amorphen III-V-Verbindungen ähnlich stark vom positiven Effekt beherrscht wie die von dotiertem Ge. Obwohl diese Substanzen nicht dotiert wurden, zeichnen sie sich z.T. durch

größere B_0 -Werte aus als die höchstdotierten Ge-Schichten (Tab. 1). Dieses Ergebnis wirft die Frage auf, ob die Aufdampf-Schichten aus III-V-Material stöchiometrisch sind oder ob vielleicht Abweichungen von der Stöchiometrie für den positiven Effekt verantwortlich sind. Da der erste Teil dieser Frage nur schwer zu beantworten ist, wurden Proben mit mutmaßlich noch stärkerer Unstöchiometrie hergestellt, und zwar durch Verdampfen von $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ und $\text{In}_x\text{Sb}_{1-x}$ mit $x = 0,45$ und $0,55$. Wenn $P(B)$ jeweils durch den Überschuß einer Komponente bedingt ist, dann sollte zumindest bei je einer Legierung ein stärkerer positiver Effekt auftreten als bei der entsprechenden Verbindung.

Die Untersuchung der vier amorphen Legierungen erbrachte ein überraschendes Ergebnis. Sowohl die Leitfähigkeit σ als auch die magnetische Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ zeigten innerhalb der Meßgenauigkeit das gleiche Verhalten wie bei den entsprechenden stöchiometrischen Verbindungen. Sieht man von dem unwahrscheinlichen Fall ab, daß alle Aufdampf-Schichten aus $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$ bzw. $\text{In}_x\text{Sb}_{1-x}$ trotz des verschiedenen Ausgangsmaterials die gleiche unstöchiometrische Zusammensetzung haben, so kommt man zu dem Schluß, daß der positive Effekt bei den III-V-Verbindungen nicht durch den Überschuß einer Komponente bedingt sein kann.

4. Diskussion der Meßergebnisse

4.1 Phänomenologische Betrachtung, Teil I

Bei kristallinen Halbleitern mit einem normalen Leitungsmechanismus nimmt der spezifische Widerstand ρ in einem Magnetfeld zu, weil die Ladungsträger durch die Lorentz-Kraft oder durch das entgegengerichtete Hall-Feld aus der Richtung des angelegten elektrischen Feldes abgelenkt werden [1]. Die relative Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho$ ist in schwachen Magnetfeldern ($\mu E \ll 1$) proportional zu $(\mu E)^2$, wenn μ die Beweglichkeit der Ladungsträger ist. Bei einem festen Magnetfeld hängt der Wert von $\Delta\rho/\rho$ vom Winkel θ zwischen den Richtungen des elektrischen Stroms und des Magnetfelds ab. Im allgemeinen ist die transversale Widerstandsänderung ($\theta = 90^\circ$) am größten, während die longitudinale ($\theta = 0$) den kleinsten Wert hat.

Keines dieser Merkmale ist bei den untersuchten amorphen Halbleitern zu beobachten. Bei allen Aufdampf-Schichten ist $\Delta\rho/\rho$ innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Winkel zwischen Strom-Richtung und Magnetfeld. Die relativ komplizierte Abhängigkeit von B läßt sich als Superposition von zwei Effekten deuten:

$$\frac{\Delta\rho(B)}{\rho(0)} = P(B) + N(B) \quad (1)$$

Der positive Effekt $P(B)$ wächst zunächst etwa proportional zu B an und erfährt in höheren Magnetfeldern eine Sättigung. Seine Feld-Abhängigkeit kann z.B. durch

$$P(B) = P_S \cdot \frac{2}{\pi} \arctg(B/B_0) \quad (2)$$

angenähert werden. Dabei ist B_0 eine für die jeweilige amorphe Substanz charakteristische Konstante (Tab. 1) Im Gegen-

satz zum Sättigungswert P_S ist B_0 nämlich innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Proben-Temperatur und von der thermischen Vorbehandlung.

Die Feld-Abhängigkeit der negativen Komponente von $\Delta\rho/\rho$ kann in dem untersuchten Magnetfeld-Bereich durch ein Potenz-Gesetz von der Form

$$N(B) = N_1 \cdot (B/kG)^n \quad (5)$$

angenähert werden, bei dem der Exponent n Werte zwischen 0,4 und 1,0 annimmt (Abb. 13). Hier kann keiner der beiden Parameter N_1 und n als charakteristisch für einen bestimmten amorphen Halbleiter bezeichnet werden. Beide sind abhängig vom Temper-Zustand der Proben und von der Meß-Temperatur.

Die Dotierungsversuche an amorphem Ge ergeben, daß $N(B)$ im Gegensatz zu $P(B)$ durch den Zusatz von Elementen wie In, Sb, Fe und Cu nicht beeinflußt wird (Abschnitt 3.22). Der negative Effekt ist demnach offenbar ein Eigen-Effekt der untersuchten amorphen Halbleiter. Beim positiven Effekt wächst sowohl der Sättigungswert P_S als auch der Parameter B_0 mit der Konzentration von Fremdatomen aus der dritten und fünften Gruppe des Perioden-Systems an. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß die nominal reinen Ge-Schichten nur deshalb einen positiven Effekt zeigen, weil sie vor der Messung unabsichtlich verunreinigt wurden. Wie in Abschnitt 3.21 gezeigt wurde, kann die entscheidende Verunreinigung nicht beim Aufdampfen oder Tempern der Proben erfolgt sein.

Nun sind aber alle untersuchten Schichten vor der Messung mit atmosphärischer Luft in Berührung gekommen. Da sie wahrscheinlich relativ porös sind [28], werden dabei Gas-moleküle in die inneren Hohlräume eindringen. Ein Teil von ihnen könnte durch Oberflächen-Zustände gebunden werden,

so daß sie im Vakuum der Meßapparatur nicht wieder aus der Probe herausdiffundieren und beim Tempern in die amorphe Substanz eingebaut werden. Es ist durchaus denkbar, daß eine solche nicht-beabsichtigte Dotierung für den positiven Effekt verantwortlich ist. Da sie bei allen untersuchten Proben unter den gleichen Bedingungen erfolgte, wäre verständlich, warum bei allen nominal reinen Ge-Proben die gleichen Werte für P_S und B_0 gefunden wurden.

Bei den III-V-Verbindungen scheidet eine makroskopische Unstöchiometrie als Ursache des relativ starken positiven Effekts aus (Abschnitt 3.3). Für sein Auftreten bieten sich zwei Erklärungen an. Einmal könnte $P(B)$ - wie das bei undotiertem Ge und Si vermutet wird - eine Folge der Verunreinigung des porösen amorphen Materials durch atmosphärische Luft sein. Wahrscheinlicher ist jedoch die folgende Ursache: Aufgrund der Unordnung werden in den amorphen III-V-Verbindungen nicht wie in den entsprechenden Kristallen nur III- und V-Atome nächste Nachbarn sein, sondern es werden auch Bindungen mit zwei oder mehr Atomen derselben Gruppe auftreten. Diese mikroskopischen Abweichungen von der Stöchiometrie dürften einen ähnlichen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften der III-V-Verbindungen haben wie die Fremdatome bei amorphem Ge.

In Abschnitt 3.1 wurde aus der Abhängigkeit von $P(B)$ und $N(B)$ vom zugehörigen Meßwert der Leitfähigkeit geschlossen, daß beide Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ mit dem Leitfähigkeitsbeitrag der lokalisierten Zustände verknüpft sind. Nach dem oben Gesagten müssen für $P(B)$ und $N(B)$ zwei verschiedene Arten von Zuständen verantwortlich sein; und zwar für $N(B)$ Ligen-Zustände der amorphen Halbleiter, für $P(B)$ dagegen Zustände, die durch Fremdatome bzw. durch die kompositionelle Unordnung bedingt sind. Ihre Beiträge zur Leitfähigkeit seien σ_P und σ_N . Wegen $\Delta\rho/\rho = -\Delta\sigma/\sigma$ gilt also

$$P(B) = - \frac{\Delta \sigma_P}{\sigma} = - \frac{\sigma_P}{\sigma} \cdot \left(\frac{\Delta \sigma_P}{\sigma_P} \right) \quad (6)$$

$$N(B) = - \frac{\Delta \sigma_N}{\sigma} = - \frac{\sigma_N}{\sigma} \cdot \left(\frac{\Delta \sigma_N}{\sigma_N} \right) \quad (7)$$

wenn σ die Summe aller Leitfähigkeitsbeiträge ist. Nach (6) und (7) geben $P(B)$ und $N(B)$ nicht allein die relative Änderung $\Delta \sigma_P / \sigma_P$ bzw. $\Delta \sigma_N / \sigma_N$ des jeweiligen Leitfähigkeitsbeitrags wieder. Vielmehr sind beide Meß-Größen noch mit einem Gewichtungsfaktor behaftet, nämlich dem Verhältnis des Einzelbeitrags zur Gesamt-Leitfähigkeit σ .

Die Änderungen von $P(B)$ und $N(B)$ beim Tempern (Abb. 7 und 8) sind wahrscheinlich überwiegend durch Änderungen von σ_P / σ bzw. σ_N / σ bedingt. Auch für die starke Abnahme von $P(B)$ und $-N(B)$ bei hohen Temperaturen (Abb. 7 und 14) dürften in erster Linie die beiden Leitfähigkeitsverhältnisse verantwortlich sein. Mit dieser Annahme erhält man eine Bestätigung des obigen Ergebnisses, daß σ_P und σ_N Leitfähigkeitsbeiträge von lokalisierten Zuständen sind. Die Gesamt-Leitfähigkeit σ wird ja mit steigender Temperatur immer mehr durch die nicht-lokalisierten Zustände beherrscht [12,17] und wächst deshalb schneller an als die Hopping-Beiträge σ_P und σ_N . Deren Verhältnis zu σ nimmt also mit wachsender Temperatur ab und ist deshalb wohl die Haupt-Ursache für die starke Abnahme von $P(B)$ und $N(B)$.

Zur Klärung der Natur von $P(B)$ und $N(B)$ könnte die Kenntnis der Größenordnung von $\Delta \sigma_P / \sigma_P$ und $\Delta \sigma_N / \sigma_N$ sowie deren Temperatur-Abhängigkeit beitragen. Beide Eigenschaften können jedoch nicht unmittelbar aus den experimentellen Ergebnissen für $P(B)$ und $N(B)$ abgeleitet werden, da die Gewichtungsfaktoren in (6) und (7) nicht bekannt sind. Direkte Schlüsse über die Mechanismen, die den beobachteten Effekten zugrunde liegen, können deshalb nur aus der Magnetfeld-Abhängigkeit von $P(B)$

und $N(B)$ gezogen werden. Das wird in den Abschnitten 4.2 bis 4.4 versucht, indem die beiden Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ mit ähnlichen experimentellen und theoretischen Ergebnissen verglichen werden.

4.2 Vergleich mit ähnlichen Effekten bei anderen Stoffen

4.21 Störband-Leitung

In dotierten Kristallen kann bei tiefen Temperaturen ein Ladungstransport über die Donator- und Akzeptor-Zustände beobachtet werden [34,35]. Mit wachsender Konzentration der Störstellen findet ein Halbleiter-Metall-Übergang statt. Ist der mittlere Abstand der Störstellen-Atome größer als der fünf-fache effektive Bohr-Radius ($d/a > 5$), so sind die Ladungsträger lokalisiert und die Leitfähigkeit wird durch Hopping-Prozesse getragen. Für $d/a < 3$, also bei hoher Störstellen-Konzentration, entsteht dagegen ein Band aus nicht-lokalisierten Zuständen, so daß die Leitfähigkeit metallischen Charakter hat.

Im Hopping-Gebiet der Störband-Leitung sollte man wegen des ähnlichen Leitungsmechanismus auch eine ähnliche magnetische Widerstandsänderung wie bei den untersuchten amorphen Halbleitern erwarten. In der Tat finden POLLAK und WATT [36] an Bor-dotiertem Si sowie WOODS und CHEN [37] an p-GaAs (Cd) einen negativen Effekt, der ungefähr proportional zu B anwächst. Bei allen anderen Untersuchungen an schwach dotierten Halbleitern (n-Ge, p-Ge, n-GaAs und n-InP) wird jedoch nur eine starke positive Widerstandsänderung beobachtet [38-43], deren Feldabhängigkeit sich durch

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(\gamma B^2) \quad (8)$$

beschreiben läßt, und die demnach nicht direkt mit $P(B)$ verglichen werden kann.

Während für diesen positiven Effekt eine quantitative Theorie existiert (Abschnitt 4.4), ist die oben erwähnte negative Widerstandsänderung - die vermutlich auf dem gleichen Mechanismus wie $N(B)$ beruht - bisher noch nicht befriedigend erklärt worden. WOODS und CHEN [37] diskutieren zwar ein Modell, in dem die Energie-Differenz zwischen zwei Arten von lokalisierten Zuständen beim Einschalten des Magnetfelds verringert wird, so daß die Besetzungswahrscheinlichkeit für die höheren Zustände mit der größeren Beweglichkeit zunimmt. Die Autoren können jedoch keinen Mechanismus angeben, der für die Annäherung der Energie-Niveaus verantwortlich sein könnte.

Auch im metallischen Gebiet der Störband-Leitung wird bei zahlreichen Halbleitern eine negative Widerstandsänderung beobachtet [44-49], die eine große Ähnlichkeit mit $N(B)$ aufweist. Ihre Feld-Abhängigkeit kann in den meisten Fällen durch ein Potenzgesetz beschrieben werden, bei dem der Exponent von B Werte zwischen 0,6 und 1,5 annimmt [45,49]. TOYOZAWA [50] führt diesen negativen Effekt auf eine magnetische Streuung der Ladungsträger zurück. Aufgrund von statistischen Schwankungen der Störstellen-Konzentration und infolge von Korrelationseffekten bleibt ein Teil der Elektronen lokalisiert und ruft lokalisierte magnetische Momente hervor. Die Streuung der nicht-lokalisierten Träger an diesen lokalisierten Spins wird durch ein Magnetfeld verringert, so daß der spezifische Widerstand abnimmt.

TOYOZAWA [50] hat dieses Modell durch eine Störungsrechnung zweiter Ordnung in der s-d-Austausch-Wechselwirkung W_{sd} quantitativ formuliert. Er findet eine Proportionalität von $-\Delta\rho/\rho$ zum Quadrat der Magnetisierung und damit in schwachen Magnetfeldern zu B^2 , die aber nur in einigen wenigen Fällen beobachtet wird [45,46]. Durch die Berücksichtigung von Termen dritter Ordnung in W_{sd} ist es jedoch kürzlich KHOSLA und FISCHER [49] gelungen, auch die oben erwähnte schwächere Feld-Abhängigkeit von $-\Delta\rho/\rho$ befriedigend zu erklären.

Bei einigen stark dotierten Halbleitern wird die negative magnetische Widerstandsänderung noch bei Temperaturen zwischen 100 und 200 K beobachtet [51-53]. Dieses Ergebnis sowie der Nachweis von lokalisierten Spins in amorphem Si und Ge [74] drängen die Frage auf, ob nicht auch $N(B)$ durch den TOYOIWA-Mechanismus bedingt sein kann. Nach den gegenwärtig diskutierten Modell-Vorstellungen für den Leitungsmechanismus der amorphen Halbleiter [16-18] muß diese Frage jedoch verneint werden. Zwar können die Ladungsträger oberhalb der Beweglichkeitskanten eine Streuung durch die lokalisierten Spins erfahren: in den Abschnitten 3.1 und 4.1 wurde jedoch gezeigt, daß $N(B)$ mit Zuständen verknüpft ist, die im Beweglichkeits-Gap liegen. Sie sind nach den bisher vorliegenden experimentellen und theoretischen Ergebnissen lokalisiert, so daß ihr Leitfähigkeitsbeitrag nicht durch den TOYOIWA-Mechanismus beeinflußt werden kann. Einige Gründe, die für eine Erweiterung dieser Vorstellungen sprechen könnten, werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

4.22 Oberflächen-Leitung

Eine interessante Beobachtung an (110)-Spaltflächen von p-InAs wird von KAWAJI und KAWAGUCHI [55-57] berichtet. Diese Autoren finden bei Temperaturen unterhalb von 4,2 K sowohl eine negative magnetische Widerstandsänderung mit sublinearer Feld-Abhängigkeit als auch einen positiven Effekt, der sich sättigt. An sauberen InAs-Oberflächen, die durch Spalten der Einkristalle im Vakuum erhalten wurden, tritt nur der negative Effekt auf [57]. Werden die Kristalle dagegen in atmosphärischer Luft gespalten, so dominiert die positive Widerstandsänderung.

Dieses Verhalten erinnert stark an die Ergebnisse der Dotierungsversuche bei amorphem Ge. In Abschnitt 4.1 wurde daraus geschlossen, daß der negative Effekt $N(B)$ ein Eigen-Effekt des amorphen Materials ist, während die positive Widerstandsänderung $P(P)$ durch Fremdatome bedingt ist, die z.T. wahrscheinlich aus der

atmosphärischen Luft stammen. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten scheint die Frage berechtigt, ob die magnetische Widerstandsänderung nicht auch bei den untersuchten amorphen Halbleitern ein Oberflächen-Effekt sein kann.

Da die Meßwerte von $P(B)$ und $N(B)$ nicht von der Schichtdicke abhängen (Abschnitt 3.1), können die äußeren Oberflächen der amorphen Proben aus der Diskussion ausgeschlossen werden. Zahlreiche Autoren vermuten jedoch, daß Ge- und Si-Aufdampfschichten eine große Zahl von Hohlräumen (voids) und damit auch innere Oberflächen enthalten [58-60]. KASTNER und FRITZSCHE [28] schließen aus Adsorptionsmessungen an amorphem Ge, daß ihre Aufdampf-Schichten porös sind, daß also die Hohlräume ein die ganze Probe durchziehendes geschlossenes Netzwerk bilden. Ein Teil des Ladungstransports durch eine amorphe Aufdampfschicht könnte demnach entlang von inneren Oberflächen erfolgen. Die zugehörige Komponente der Leitfähigkeit ist möglicherweise klein gegen den Gesamtwert von σ , aber sie könnte dennoch wie bei den InAs-Kristallen für die magnetische Widerstandsänderung verantwortlich sein.

KAWAJI und KAWAGUCHI [55] deuten den von ihnen beobachteten negativen Effekt ähnlich wie TOYOZAWA im Fall der Störbandleitung (Abschnitt 4.21) durch einen spin-abhängigen Streumechanismus. Als Träger der lokalisierten magnetischen Momente vermuten sie die an der Oberfläche vorhandenen ungepaarten Valenz-Elektronen. Die daran gestreuten Ladungsträger sind nach Meinung der beiden Autoren freie Elektronen im Leitungsband, das durch Oberflächen-Zustände bis zur Fermi-Kante heruntergebogen wird.

Eine Übertragung dieser Deutung auf amorphe Halbleiter ist nur möglich, wenn man annimmt, daß der Ladungstransport entlang der inneren Oberflächen schon bei tiefen Temperaturen überwiegend durch nicht-lokalisierte Ladungsträger getragen wird. Dies könnte einmal dadurch bedingt sein, daß ein Ober-

flächen-Störband mit nicht-lokalisierten Zuständen existiert. Eine andere Möglichkeit wäre, daß auch an den inneren Oberflächen der untersuchten Aufdampf-Schichten eine Bandverbiegung vorliegt, so daß sich eine der beiden Beweglichkeitskanten näher beim Fermi-Niveau befindet als im massiven Teil der amorphen Proben.

Daß zumindest die letztere Annahme nicht unrealistisch ist, zeigt eine ähnliche Vermutung von PIERCE und SPICER [61]. Sie schließen aus den Ergebnissen ihrer Photoemission-Messungen an amorphem Si, daß die Fermi-Kante E_F an den äußeren - und damit wahrscheinlich auch an den inneren - Oberflächen eine andere Lage hat als im Volumen. Im ersten Fall liegt E_F nur etwa 0,28 eV oberhalb der Valenzband-Kante. Demnach könnte zumindest in amorphem Si ein Leitfähigkeitsbeitrag von nicht-lokalisierten Zuständen auftreten, der eine ähnlich schwache Temperatur-Abhängigkeit hat wie der Hopping-Beitrag der lokalisierten Zustände. Da die Dichte der lokalisierten Spins an den inneren Oberflächen besonders groß sein dürfte, könnte dieser Leitfähigkeitsbeitrag den TOYOZAWA-Effekt zeigen und damit für $N(B)$ verantwortlich sein. Ob diese Vermutungen zutreffen, kann bei dem gegenwärtigen Wissensstand über die inneren Oberflächen nicht entschieden werden. Sie können hier nur zur Diskussion gestellt werden.

Der bei den InAs-Spaltflächen beobachtete positive Effekt kommt nach Meinung von KAWAJI und KAWAGUCHI [55] dadurch zustande, daß ein Teil der lokalisierten Spins durch den Spin von nicht-lokalisierten Elektronen kompensiert wird. Ein äußeres Magnetfeld hebt diese Spin-Neutralisation auf, wodurch die Streuwahrscheinlichkeit und damit auch der spezifische Widerstand vergrößert wird. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß ein solcher Mechanismus, der auf einer ähnlichen Paarbildung wie bei der Supraleitung beruhen muß, noch bei den hohen Temperaturen auftritt, bei denen der positive Effekt $P(B)$ an den untersuchten amorphen Halbleitern beobachtet

wurde.

4.23 Inhomogene kristalline Halbleiter

Im Gegensatz zu dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verhalten wird an einigen kristallinen InSb- und Graphit-Proben auch bei normaler Band-Leitung ein negatives Vorzeichen von $\Delta\rho/\rho$ beobachtet [62-66]. In den meisten Fällen ist die relative Widerstandsänderung jedoch proportional zu B^2 . Nur wenn $-\Delta\rho/\rho$ nahe an 1 herankommt, wird eine schwächere Abhängigkeit von B gefunden [62].

Der negative Effekt bei InSb-Einkristallen wird von BATE et al. [62] auf die inhomogene Störstellen-Verteilung in diesen Proben zurückgeführt. Das Ergebnis ihrer Modell-Rechnung kann anschaulich folgendermaßen verstanden werden: Infolge der inhomogenen Ladungsträger-Konzentration hängt der Hall-Koeffizient vom Ort ab. Damit dennoch die Stetigkeitsbedingung für die Hall-Feldstärke erfüllt wird, müssen in einem Magnetfeld transversale Ströme fließen. Die dadurch bedingte Störung der Drift-Stromlinien hat eine Änderung des Widerstands zur Folge, die je nach der Struktur der Inhomogenitäten ein positives oder negatives Vorzeichen hat. Im letzteren Fall kann die normale magnetische Widerstandsänderung überkompensiert werden, so daß $\Delta\rho/\rho$ negativ wird.

Mit dem gleichen Modell haben auch BARLOW et al. [63] den negativen Effekt bei polykristallinen InSb-Schichten erklärt. Als Gebiete mit unterschiedlichem Hall-Koeffizienten werden in diesem Fall die Kristallite und deren Korngrenzen verstanden. Eine ganz andere Interpretation wird von FUJITA [65] für die negative Widerstandsänderung bei polykristallinem Graphit [64-66] vorgeschlagen. Dieser Autor nimmt an, daß die freie Weglänge λ der Ladungsträger durch eine diffuse Streuung an den Korngrenzen bestimmt wird. Ein äußeres Magnetfeld bewirkt dann im Mittel eine Verlängerung von λ , so

daß der spezifische Widerstand abnimmt.

Es gibt viele Gründe für die Annahme, daß amorphe Halbleiter nicht homogen sind. Auf die Existenz von inneren Oberflächen, deren elektrische Eigenschaften sich wahrscheinlich stark von den Volumen-Eigenschaften unterscheiden, wurde schon in Abschnitt 4.22 hingewiesen. Weitere Inhomogenitäten können durch Potential-Fluktuationen bedingt sein, wie sie von FRITZSCHE [67] - z.B. als Folge von lokalen Dichte-Schwankungen - vermutet werden. Nach den Struktur-Untersuchungen von RUDEE [68] an amorphem Ge kann die Existenz von geordneten Domänen mit einem Durchmesser von etwa $14 \text{ \AA}$ nicht ausgeschlossen werden, so daß auch ein Vergleich mit polykristallinen Schichten durchaus naheliegt.

Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, daß der negative Effekt bei den untersuchten amorphen Halbleitern eine ähnliche Ursache hat wie bei den inhomogenen kristallinen Proben. Nach beiden diskutierten Modell-Vorstellungen hat nämlich $-\Delta\sigma/\sigma$ die gleiche Feld-Abhängigkeit wie der normale positive Effekt, ist also in schwachen Magnetfeldern ($\mu B \ll 1$) proportional zu B^2 . Die schwächere Feld-Abhängigkeit von $N(B)$ kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß zumindest in einigen Bereichen der untersuchten Schichten μB von der Größenordnung 1 ist. Bei den verwendeten Feldstärken müßte dann aber $\mu > 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sein, was allen bisherigen Ergebnissen über die Beweglichkeit von amorphen Halbleitern widerspricht [18].

Die von BATE et al. [62] diskutierte Störung der Stromlinien kann prinzipiell auch bei Hopping-Leitung auftreten, wenn die lokalisierten Zustände inhomogen verteilt sind. In Analogie zu dem Ergebnis für freie Ladungsträger ist zu erwarten, daß die relative Widerstandsänderung von der Größenordnung $(\mu_H \cdot B)^2$ ist, wenn μ_H die Hall-Beweglichkeit der lokalisierten Ladungsträger ist. Bei den untersuchten amorphen Halbleitern ist $\mu_H < 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [10]. Die durch Inhomogenitäten bedingte

Widerstandsänderung sollte deshalb bei einem Magnetfeld von 20 kG höchstens von der Größenordnung 10^{-8} sein.

4.24 Magnetische Halbleiter

Auch bei kristallinen Halbleitern, in denen ein Teil der Gitter-Atome ein magnetisches Moment trägt, wird ein anomales Verhalten der magnetischen Widerstandsänderung beobachtet [69-75]. Im Fall des n-leitenden CdCr_2Se_3 [69,70] ist $\Delta\rho/\rho$ negativ und zeigt wie $N(E)$ eine sublineare Feld-Abhängigkeit. HAAS [71] führt diesen Effekt auf die Streuung der Leitungselektronen an den (oberhalb der Curie-Temperatur) ungeordneten magnetischen Momenten der Cr-Ionen zurück. Seine Deutung entspricht also dem TOYOZAWA-Modell für nicht-magnetische Halbleiter. Am gleichen, aber p-dotierten Material wird neben der negativen auch eine anomale positive Widerstandsänderung mit Sättigungscharakter beobachtet. BALBERG und PINCH [72] sehen in dem letzteren Effekt einen Beweis für die Wechselwirkung der freien Löcher mit Spin-Wellen. Da er nur unterhalb der Curie-Temperatur auftritt, kann er kein Analogon bei nicht-magnetischen Halbleitern haben.

Eine ganz andere Interpretation als bei CdCr_2Se_3 verlangt die extrem große negative Widerstandsänderung von EuS und EuSe. Oberhalb der Curie-Temperatur bewirkt ein Magnetfeld von 5 kOe bei EuSe mit 1% Gd-Gehalt eine Abnahme von ρ um mehr als zwei Größenordnungen [73]. Ein ähnlich starker negativer Effekt wird auch bei EuS mit La-Zusätzen beobachtet [74]. KASUYA und YANASE [75] deuten diese Ergebnisse folgendermaßen: Unterhalb von Zimmer-Temperatur dominiert bei den betrachteten magnetischen Halbleitern der Ladungstransport durch Hopping-Prozesse in dem durch die Fremdatome erzeugten Störband. Die für einen Sprung benötigte Aktivierungsenergie wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung der lokalisierten Elektronen mit den magnetischen Momenten der Eu- und Gd-Ionen

bestimmt. Die d -Spins lassen sich werden nämlich in der Umgebung eines besetzten Quasipartikels durch den Spin des Über-schuss-Elektrons ausgerichtet, während sie in der Nähe einer unbesetzten Störstelle ungeordnet bleiben. Der Endzustand eines Hopping-Prozesses liegt deshalb immer energetisch höher als der Ausgangszustand. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds werden auch die d -Spins in der Umgebung eines unbesetzten Quasipartikels ausgerichtet. Dadurch nimmt die Hopping-Aktivierungsenergie und mit ihr der spezifische Widerstand ab.

Auf einem ähnlichen Mechanismus beruht nach Meinung von MOTT und DAVIS [7a] der negative Effekt bei den untersuchten amorphen Halbleitern. Diese Autoren nehmen an, daß ein lokalisiertes Elektron (oder Loch) eine teilweise Ausrichtung der Spins von solchen Nachbar-Elektronen bewirkt, deren Wellenfunktion sich mit der des d -Elektrons genügend überlappt. Sprünge dieses in einen unbesetzten Zustand, so findet es dort eine größere Überhöhung der Spins vor und benötigt zu deren Beseitigung eine zusätzliche Hopping-Aktivierungsenergie W_M . Durch ein äußeres Magnetfeld wird W_M verringert, so daß die Sprung-Wahrscheinlichkeit für die lokalisierten Ladungsträger zunimmt.

Eine quantitative Abschätzung der Größenordnung dieses Effekts und seiner Feld-Abhängigkeit ist bisher noch nicht durchgeführt worden. Bei Fide [7d] ist -so- in schwachen Magnetfeldern proportional zum Quadrat der Magnetisierung M [7b]. Diese Beziehung wird plausibel, wenn man annimmt, daß die Abnahme von W_M proportional ist zu der Wahrscheinlichkeit, daß sowohl der Spin des springenden Elektrons als auch der Spin eines mit ihm wechselwirkenden Nachbar-Elektrons in Feldrichtung ausgerichtet ist. Bei den betrachteten amorphen Halbleitern dürfte in den untersuchten Feld- und Temperatur-Bereich $M \propto B$ sein, so daß eine Proportionalität von -so- zu B^2 zu erwarten wäre. Ob der diskutierte Mechanismus so modifiziert werden kann, daß damit auch eine Beschreibung der

schwächeren Feld-Abhängigkeit von $\psi(2)$ möglich ist, kann in der vorliegenden Arbeit nicht entwirrt werden.

4.3 Das Modell von SOSNOWSKI und ZAREBA

ZAREBA [77] hat bei s-magnetischen For einen anomalen positiven Effekt betrachtet, der die gleiche Feld-Abhängigkeit wie $P(2)$ zeigt. In seiner Arbeit ist zitiert von SOSNOWSKI und ZAREBA [78] ein Modell vorgeschlagen worden, das im folgenden diskutiert werden soll.

Die beiden Autoren betrachten (nicht-aktivierte) Tunnel-Prozesse von Elektronen zwischen lokalisierten Zuständen. Ein bestimmter Zustand ist durch zwei Wellenfunktionen charakterisiert: $\psi_+(i)$ für Plus-Spin und $\psi_-(i)$ für Minus-Spin. Ist kein äußeres Magnetfeld vorhanden, so gehören beide zum selben Energie-Eigenwert E_i . Aufgrund dieser Entartung, die gewöhnlich Kramers-Entartung genannt wird, ist der Zustand eines lokalisierten Elektrons durch eine Linear-Kombination von $\psi_+(i)$ und $\psi_-(i)$ zu beschreiben:

$$\psi_K(i) = (\alpha^2 + \beta^2)^{-1/2} [\alpha \psi_+(i) + \beta \psi_-(i)] \quad (9)$$

Beim Einschalten eines äußeren Magnetfelds wird die Kramers-Entartung aufgehoben und der Zustand des Elektrons wird - je nach seiner Spin-Orientierung - allein durch $\psi_+(i)$ oder $\psi_-(i)$ charakterisiert.

SOSNOWSKI und ZAREBA [78] vermuten nun, daß nicht nur der Zustand des lokalisierten Elektrons davor abhängt, ob die Kramers-Entartung besteht oder ob sie aufgehoben ist, sondern auch das Matrix-Element M_{12} für einen Tunnel-Übergang von $\psi(1)$ nach $\psi(2)$. Sie nehmen an, daß M_{12} im ersten Fall größer ist als im zweiten, so daß beim Einschalten des Magnetfelds die Tunnel-Rate abnimmt.

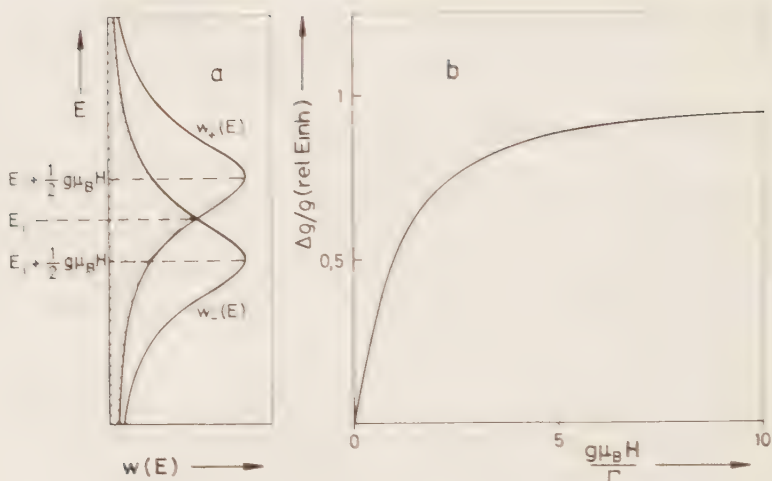


Abb. 27. a) Partielle Kramers-Entartung von lokalisierten Zuständen mit einer endlichen Halbwertsbreite Γ . b) Die von SOSNOWSKI und ZARĘBA [78] postulierte Widerstandsänderung als Funktion der magnetischen Feldstärke H .

Hat nun das Elektron in dem betrachteten Zustand eine endliche Lebensdauer τ , so wird wegen der Energie-Unschärfe $\hbar/\tau$ die Kramers-Entartung durch das Magnetfeld nur teilweise aufgehoben. Dieser Fall ist in Abb. 27a dargestellt. Die Kurven $w_+(E)$ und $w_-(E)$ geben die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Elektron im Zustand für Plus- bzw. Minus-Spin die Energie E annimmt. Die Maxima dieser Wahrscheinlichkeiten sind durch das äußere Magnetfeld H um die Zeeman-Energie $g\mu_B H$ gegeneinander verschoben. Die schraffierte Fläche unter beiden Kurven gibt die Wahrscheinlichkeit $w_K(H)$ an, mit der sich das lokalisierte Elektron in dem Kramers-Zustand (9) befindet. Wählt man für $w_+(E)$ und $w_-(E)$ je eine Lorentz-Verteilung mit der Halbwertsbreite $\Gamma = \hbar/\tau$, so erhält man ($\gamma(B)$ in [78]):

$$w_K(H) = 1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \frac{g\mu_B H}{\Gamma} \quad (10)$$

Im gleichen Maß, in dem $w_K(H)$ mit steigendem Magnetfeld

abnimmt, wächst der spezifische Widerstand ρ an. Für die relative Widerstandsänderung finden SOSNOWSKI und ZAREBA die Beziehung

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{SZ} = \frac{2}{\pi} \Delta \cdot \arctg \frac{g\mu_B H}{\Gamma} \quad (11)$$

wobei Δ das Verhältnis der Matrixelemente für einen Übergang mit und ohne Spin-Umkehr ist ($\Delta = |M_{12}^R/M_{12}^D|$). Das erstere ist von Null verschieden, wenn in den lokalisierten Zuständen eine Spin-Bahn-Kopplung vorliegt.

Die Formel (11) ist in Abb. 27b graphisch dargestellt. Für $H \rightarrow \infty$ nähert sich $(\Delta\rho/\rho)_{SZ}$ dem Sättigungswert Δ . Bei welchem Magnetfeld die Sättigung einsetzt, hängt von der Halbwertsbreite Γ der lokalisierten Zustände ab. Je größer Γ ist, bei desto größeren Magnetfeldern sättigt sich $(\Delta\rho/\rho)_{SZ}$. Da der Einfluß des Magnetfelds lediglich in der Aufhebung der Kramers-Entartung besteht, ist die Widerstandsänderung (11) unabhängig vom Winkel zwischen Strom-Richtung und Magnetfeld.

Dieser von SOSNOWSKI und ZAREBA postulierte Effekt würde sich hervorragend zur Deutung von $P(B)$ eignen. Hopping-Prozesse sind ja thermisch aktivierte Tunnel-Prozesse. Es wäre deshalb zu erwarten, daß der gleiche Einfluß des Magnetfelds auch bei Hopping-Leitung auftritt. Setzt man $\Delta = P_S$ und $\Gamma = g\mu_B B_0/\mu_0$ (μ_0 = Influenz-Konstante), so stimmt (11) mit der phänomenologischen Beziehung (2) überein. Die aus den Meßergebnissen bestimmten Werte für die Halbwertsbreite Γ und für die Lebensdauer τ sind zusammen mit B_0 in Tab. 1 (Seite 33) angegeben. Sie haben eine durchaus vernünftige Größenordnung.

Leider ist es jedoch sehr zweifelhaft, ob die Vorstellungen von SOSNOWSKI und ZAREBA richtig sind. Die beiden Autoren

haben ihre grundlegende Annahme, daß das Matrix-Element für einen Tunnel-Prozeß im Fall der Kramers-Entartung größer ist als bei aufgehobener Entartung, durch eine Modell-Rechnung zu stützen versucht. Entscheidend für deren Ergebnis ist die Wahl des Vorzeichens in Gleichung (10) ihrer Arbeit [78]:

$$|M_{12}|^2 = |M_{12}^D \pm M_{12}^R|^2 \quad (12)$$

Die Autoren wählen dasjenige Vorzeichen, das einen optimalen Wert für $|M_{12}|^2$ und damit für die Tunnel-Rate zwischen zwei Kramers-Zuständen (9) ergibt. Ob diese Vorzeichen-Auswahl berechtigt ist, wurde zuerst von BRENIC et al. [79] bezweifelt. Berechnet man die Größen M_{12}^D und M_{12}^R in (12) mit den in [78] vorgegebenen Wellenfunktionen, so findet man, daß M_{12}^D reell und M_{12}^R rein imaginär ist. Es gibt also in (12) gar kein optimales Vorzeichen. Damit bleibt zwar die grundlegende Annahme von SOSNOWSKI und IAREBA noch richtig, der Unterschied in den Matrix-Elementen für einen Kramers-Zustand (9) und für einen nicht entarteten Zustand ist aber nicht mehr von erster, sondern nur noch von zweiter Ordnung in Δ .

Berücksichtigt man ferner - was die beiden Autoren nicht getan haben -, daß Übergänge mit Spin-Umkehr auch auftreten können, wenn die Kramers-Entartung aufgehoben ist, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Tunnel-Rate nicht durch das Magnetfeld beeinflusst wird. Ob eine andere Modell-Rechnung die Vorstellungen von SOSNOWSKI und IAREBA bestätigen kann, ist gegenwärtig noch ungeklärt [80].

4.4 Die Theorie von MIKOSHIBA

In Abschnitt 4.21 wurde bereits erwähnt, daß bei kristallinem Ge, GaAs und InP im Hopping-Gebiet der Störband-Leitung eine relativ starke positive Widerstandsänderung beobachtet wird,

deren Feld-Abhängigkeit durch

$$\rho = \rho_0 \exp(\gamma B^2) \quad (8)$$

beschrieben werden kann [38-43]. SLADEK und KEYES [38] haben diesen Effekt dem Einfluß des Magnetfelds auf die Wellenfunktionen der lokalisierten Zustände zugeschrieben. Deren räumliche Ausdehnung wird nach YAFET et al. [81] beim Einschalten des Magnetfelds reduziert, so daß die Überlappung mit benachbarten Wellenfunktionen abnimmt. Das hat eine Abnahme der Hopping-Rate und damit die Zunahme des spezifischen Widerstands zur Folge.

Diese anschauliche Deutung ist von MIKOSHIBA [82-84] zu einer quantitativen Theorie erweitert worden. Danach übt ein Magnetfeld infolge des quadratischen Zeeman-Effekts zwei verschiedene Einflüsse auf lokalisierte Zustände aus [84]. Einmal wird die Amplitude $\phi(r)$ der Wellenfunktionen geändert: Außerhalb eines kritischen Radius r_c , der von der Größenordnung des Bohrschen Radius a ist, nimmt ϕ ab (Schrumpf-Effekt). Innerhalb von r_c wächst ϕ dagegen beim Einschalten des Magnetfelds an. Außerdem ruft das Magnetfeld eine Phasendifferenz zwischen zwei lokalisierten Wellenfunktionen hervor (Phasen-Effekt). Sie hat wie der Schrumpf-Effekt eine Abnahme der Sprung-Rate v_{ij} zur Folge. Im Grenzfall schwacher Magnetfelder ($2\pi\epsilon_0 a^3 B^2 / m^* \ll 1$) und für $-\Delta v_{ij} / v_{ij} < 1$ gilt [84]

$$\frac{\Delta v_{ij}}{v_{ij}} = - \frac{\pi}{3} \frac{\epsilon_0}{m^*} R_{ij}^3 B^2 \sin^2 \xi \quad (13)$$

wenn ξ der Winkel zwischen $\vec{R}_{ij}$ und $\vec{B}$ ist und wenn die übrigen Größen ihre übliche Bedeutung haben. Die relative Änderung der Hopping-Rate ist in der betrachteten Näherung ($R_{ij} \gg a$) unabhängig vom Bohrschen Radius a und wächst mit der dritten

Potenz der Sprungweite R_{ij} an.

Zur Berechnung der magnetischen Widerstandsänderung hat MIKO-SHIBA die einfache Annahme gemacht, daß die freien Zentren mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf einer Kugel-Oberfläche mit dem Radius R um einen besetzten lokalisierten Zustand verteilt sind [84]. Er erhält damit für $\Delta\rho/\rho < 1$ den Ausdruck

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_M = \frac{2\pi}{15} \frac{\epsilon\epsilon_0}{m^*} R^3 B^2 (2 - \cos^2\theta) \quad (14)$$

Dabei ist θ der Winkel zwischen Strom-Richtung und Magnetfeld. Für $m^* = m_0$, $B = 20$ kG und $R = 1000$ Å, was einer Zustandsdichte N von etwa 10^{15} cm^{-3} entspricht, ergibt (14) eine transversale Widerstandsänderung von 0,5. Dieser theoretische Wert stimmt recht gut mit den Meßwerten von LEE und SLADEK [39] an p-Ge(Ga) überein. Die experimentell gefundene Abhängigkeit von der Zustandsdichte ist mit $\Delta\rho/\rho \sim N^{-0,7}$ allerdings etwas schwächer als die von (14) verlangte Proportionalität zu $R^3 = N^{-1}$, und auch das Verhältnis des transversalen Effekts ist mit 1,4 deutlich kleiner als der theoretische Wert 2.

Die magnetische Widerstandsänderung $(\Delta\rho/\rho)_M$ hängt nach (14) nicht explizit von der Temperatur ab. Man sollte deshalb erwarten, daß sie nicht nur in der Störband-Leitung bei tiefen Temperaturen auftritt, sondern auch bei amorphen Halbleitern. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde nun zwar auch ein positiver Effekt $P(B)$ beobachtet, doch er zeigt nicht die von (14) verlangte Proportionalität zu B^2 . $P(B)$ hat also entweder eine andere Ursache als den Schrumpf-Effekt und den Phasen-Effekt, oder die Verhältnisse in amorphen Halbleitern haben eine andere Feld-Abhängigkeit zur Folge, als sie in der Störband-Leitung beobachtet wird.

Im ersten Fall müßte die mittlere Sprungweite R so klein sein, daß $(\Delta\rho/\rho)_M$ im untersuchten Feldbereich klein gegen $P(B)$ ist. Der Vergleich zwischen den Meßwerten von $P(B)$ (Abb. 7 und 14) mit der Formel (14) ergibt dafür die Bedingung $R < 200 \text{ \AA}$. Nimmt man an, daß R gleich dem Abstand d zum nächsten Nachbar-Zustand ist, so folgt daraus $N > 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Selbst für $R = 5d$ ergibt sich mit $N > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ noch eine untere Grenze für die Dichte der lokalisierten Zustände, die für amorphe Halbleiter nicht zu hoch erscheint. Es ist also durchaus denkbar, daß das Schrumpfen der Wellenfunktionen und der Phasen-Effekt in dem untersuchten Magnetfeld-Bereich keinen meßbaren Einfluß auf die Leitfähigkeit der amorphen Halbleiter haben.

Für die Alternative, daß nämlich $(\Delta\rho/\rho)_M$ bei den untersuchten Materialien eine andere Feld-Abhängigkeit als in der Störband-Leitung hat, können folgende Gründe angeführt werden: MIKOSHIBA hat bei der Ableitung der Formel (14) angenommen, daß nur Sprünge zum nächsten Nachbar-Zustand erfolgen. Diese Annahme ist berechtigt, wenn die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit nicht von der Temperatur abhängt. Bei den untersuchten amorphen Halbleitern ist dies jedoch nicht der Fall (Abb. 3 und 10). Vielmehr erfüllt der Leitfähigkeitsbeitrag der lokalisierten Zustände die Beziehung $\sigma = \sigma_0 \exp[-T_0/T]^{1/4}$. MOTT [17] hat dieses Verhalten durch die Annahme erklärt, daß sich der Schwerpunkt des Ladungstransports mit sinkender Temperatur immer mehr auf weite Sprünge mit kleiner Aktivierungsenergie verlagert. In neueren Arbeiten von AMBEGAOKAR et al. [84] und POLLAK [85] wird die Hopping-Leitung in ungeordneten Materialien als ein Perkolations-Problem angesehen, bei dem der Wert der Leitfähigkeit durch die günstigsten Strompfade bestimmt wird.

Treten auf allen Strompfaden nur solche Sprünge auf, bei denen die relative Änderung $-\Delta v_{ij}/v_{ij}$ der Hopping-Rate im untersuchten Magnetfeld-Bereich kleiner als 1 ist, so wird

die magnetische Widerstandsänderung wegen (13) proportional zu B^2 sein. Eine schwächere Feld-Abhängigkeit von $\Delta\rho/\rho$ ist nur dann zu erwarten, wenn bei einem Teil der Strompfade auch weite Sprünge mit $-\Delta v_{ij}/v_{ij} \gg 1$ vorkommen. Dies soll an einem einfachen Beispiel erläutert werden: Auf einem Strompfad mit dem Leitwert L_{pf} gebe es von dem Zustand $|k\rangle$ aus zwei Wege zu dem Zustand $|l\rangle$; einmal den direkten Sprung über die große Distanz R_{kl} , zum anderen einen räumlichen Umweg über mehrere kurze Sprünge. Der Leitwert sei für den ersten Weg L_{kl}^D , für den zweiten L_{kl}^U . Ist die relative Änderung von L_{kl}^D durch das äußere Magnetfeld größer als 1, so gilt analog zu (8)

$$L_{kl}^D(B) = L_{kl}^D(0) \exp(-\gamma_{kl} B^2) \quad (15)$$

wobei γ_{kl} von der Größenordnung $\epsilon \epsilon_0 R_{kl}^3 / m^2$ ist [83]. Vernachlässigt man den schwächeren Einfluß des Magnetfelds auf L_{kl}^U sowie auf alle anderen Leitwerte des betrachteten Strompfads, so findet man

$$\frac{\Delta L_{pf}}{L_{pf}} = \frac{L_{pf}(0)}{L_{kl}(0)} \cdot \frac{\exp(-\gamma_{kl} B^2) - 1}{\exp(-\gamma_{kl} B^2) + C} \quad (16)$$

mit $C = L_{kl}^U / L_{kl}^D(0)$. Dieses Ergebnis entspricht der relativen Widerstandsänderung

$$\left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)_{pf} = \frac{L_{pf}(0)}{L_{kl}(0)} \cdot \frac{1 - \exp(-\gamma_{kl} B^2)}{C + \exp(-\gamma_{kl} B^2)} \quad (17)$$

Sie wächst in schwachen Magnetfeldern proportional zu B^2 an und nähert sich für $\gamma_{kl} B^2 > 1$ dem Sättigungswert $L_{pf}(0)/L_{kl}(0)$, der im allgemeinen klein gegen 1 sein wird.

Weite Sprünge, für die $-\Delta v_{ij}/v_{ij}$ im untersuchten Feldbereich groß gegen 1 wird, erbringen demnach, wenn sie mit kürzeren Sprüngen konkurrieren, Beiträge zur magnetischen Widerstandsänderung, die sich sättigen. Bei amorphen Halbleitern sind Umstände denkbar, unter denen diese Beiträge stärker sind als diejenigen der kurzen Sprünge, die proportional zu B^2 anwachsen; z.B. dann, wenn die Strompfade mit kurzen Sprüngen aufgrund von Inhomogenitäten stark mäanderförmig sind. Die Sättigung des Beitrags eines einzelnen weiten Sprungs beginnt nach (17) bei umso schwächeren Magnetfeldern, je größer die Sprungweite R_{kl} ist. Nimmt R_{kl} ein ganzes Spektrum von Werten an, so könnten sich die einzelnen Beiträge so überlagern, daß die relative Änderung des Gesamt-Widerstands in schwachen Magnetfeldern nicht mehr wie in (17) proportional zu B^2 anwächst, sondern - wie bei dem beobachteten Effekt $P(B)$ - proportional zu B . Ist außerdem das Spektrum der großen Sprungweiten R_{kl} nach unten begrenzt, so wird die betrachtete Widerstandsänderung wie $P(B)$ auch eine Sättigung erfahren.

Dennoch ist es unwahrscheinlich, daß $P(B)$ durch das Schrumpfen der lokalisierten Wellenfunktionen und durch den Phasen-Effekt hervorgerufen wird. Wie aus (13) zu ersehen ist, hängen diese beiden Effekte nämlich stark vom Winkel zwischen der Sprung-Richtung und dem Magnetfeld ab. Bei jeder durch sie hervorgerufenen Widerstandsänderung ist deshalb ein Unterschied zwischen dem transversalen und dem longitudinalen Fall zu erwarten, der bei $P(B)$ jedoch nicht beobachtet wird. Eine weitere Schwierigkeit bringt die aus (17) resultierende Sättigungsbedingung $\gamma_{kl} B^2 > 1$. Soll die Sättigung wie im Fall von undotiertem Ge und Si unterhalb von $B = 1$ kG einsetzen, so muß die untere Grenze für die weiten Sprünge bei etwa 10^4 Å liegen. Es ist jedoch kaum vorstellbar, daß Hopping-Prozesse über eine solche Distanz noch einen merklichen Beitrag zur Leitfähigkeit der untersuchten amorphen Halbleiter ergeben.

4.5 Phänomenologische Betrachtung, Teil II

Der in den vorhergehenden Abschnitten durchgeführte Vergleich von $P(B)$ und $N(B)$ mit ähnlichen experimentellen und theoretischen Ergebnissen hat keine eindeutigen Hinweise auf die Natur der beiden Effekte erbracht. Zwar ergibt sich in einigen Fällen ein gewisses Maß an Übereinstimmung, aber es treten gleichzeitig auch Widersprüche oder Fragen auf, die in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden können. Ohne die Kenntnis der Mechanismen, die $P(B)$ und $N(B)$ zugrundeliegen, erscheint eine detaillierte Diskussion der Meßergebnisse - z.B. der Unterschiede zwischen den verschiedenen amorphen Halbleitern - nicht sinnvoll. Im folgenden soll deshalb lediglich versucht werden, aus der Temperatur-Abhängigkeit von $P(B)$ und $N(B)$ einen Hinweis auf die energetische Lage der für die beiden Effekte verantwortlichen Zustände zu gewinnen.

Im Rahmen der gegenwärtig diskutierten Modell-Vorstellungen für den Leitungsmechanismus der amorphen Halbleiter [17,18] sind beide Komponenten von $\Delta\sigma/\sigma$ dem Leitfähigkeitsbeitrag der lokalisierten Zustände zuzuschreiben (Abschnitt 4.1). Bei tiefen Temperaturen, wo die Gesamt-Leitfähigkeit σ die MOTT-Beziehung erfüllt, dominiert der Beitrag σ_F der Zustände am Fermi-Niveau [17]. Da sowohl $P(B)$ als auch $N(B)$ in diesem Temperatur-Bereich nahezu konstante Werte haben (Abb. 7 und 14), liegt es zunächst nahe, die beiden Effekte als einen Einfluß des äußeren Magnetfelds auf σ_F zu deuten. In diesem Fall ist in den Gleichungen (6) und (7) des Abschnitt 4.1 $\sigma_P = \sigma_N = \sigma_F$ zu setzen, wodurch sich

$$-(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_P = \frac{\sigma}{\sigma_F} \cdot P(B) \quad (18)$$

$$-(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_N = \frac{\sigma}{\sigma_F} \cdot N(B) \quad (19)$$

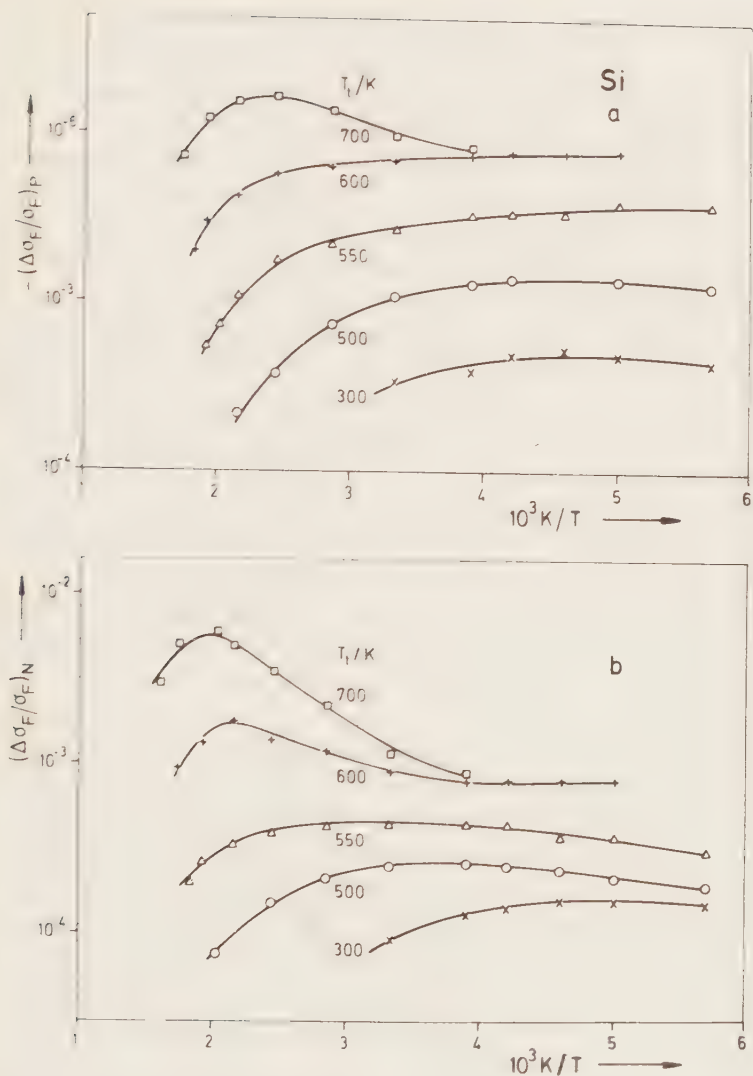


Abb. 28. Temperatur-Abhängigkeit der von P_S und $-N(23 \text{ kG})$ abgeleiteten Größen $(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_P$ und $(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_N$ für verschiedene Temper-Stufen einer amorphen Si-Schicht.

ergibt. Multipliziert man also $P(B)$ und $N(B)$ mit dem Verhältnis der Gesamt-Leitfähigkeit σ zu σ_F , so erhält man die jeweilige relative Leitfähigkeitsänderung in den Zuständen am Fermi-Niveau. Diese beiden Größen sind in Abb. 18 für den Fall des amorphen Si über der reziproken Temperatur aufgetragen. In ihrer Berechnung ist angenommen worden, daß $\sigma_F = \sigma$ ist, solange die σ -Werte in der Auftragung gegen $1/T$ in Abb. 18b auf einer Geraden liegen. Die Werte von σ_F bei höheren Temperaturen wurden durch eine Extrapolation dieser Geraden bestimmt. Da σ/σ_F zu hohen Temperaturen hin stark anwächst, wird der steile Abfall von $P(B)$ und $N(B)$ in Abb. 7 und 14 kompensiert, so daß $-(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_P$ und $(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_N$ nur noch eine verhältnismäßig schwache Temperatur-Abhängigkeit zeigen. Auf den unteren Temper-Stufen fallen beide Größen mit steigender Temperatur noch ab, für $T_c = 700$ K in Abb. 18a bzw. 600 und 700 K in Abb. 18b wachsen sie jedoch an. Insgesamt gesehen ergibt sich also weder bei $-(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_P$ noch bei $(\Delta\sigma_F/\sigma_F)_N$ eine einheitliche Tendenz in der Temperatur-Abhängigkeit, so daß die Richtigkeit der Zuordnung von $P(B)$ und $N(B)$ zu der Hopping-Leitung am Fermi-Niveau bezweifelt werden muß.

Die anomalen Effekte, mit denen $P(B)$ und $N(B)$ in den Abschnitten 4.2 bis 4.4 verglichen wurden, hängen entweder überhaupt nicht oder nur relativ schwach von der Temperatur ab. Als Alternative zu dem oben diskutierten Fall soll deshalb angenommen werden, daß die relative Änderung der für $P(B)$ und $N(B)$ verantwortlichen Leitfähigkeitsbeiträge σ_P und σ_N ebenfalls temperatur-unabhängig ist. Mit dieser Annahme kann aus den vorliegenden Meßergebnissen die Temperatur-Abhängigkeit der beiden Leitfähigkeitskomponenten abgeleitet werden. Nach (6) und (7) gilt nämlich

$$\Delta\sigma_P = \sigma_P \cdot (\Delta\sigma_P/\sigma_P) = -P(B) \cdot \sigma \quad (20)$$

$$\Delta\sigma_N = \sigma_N \cdot (\Delta\sigma_N/\sigma_N) = -N(B) \cdot \sigma \quad (21)$$

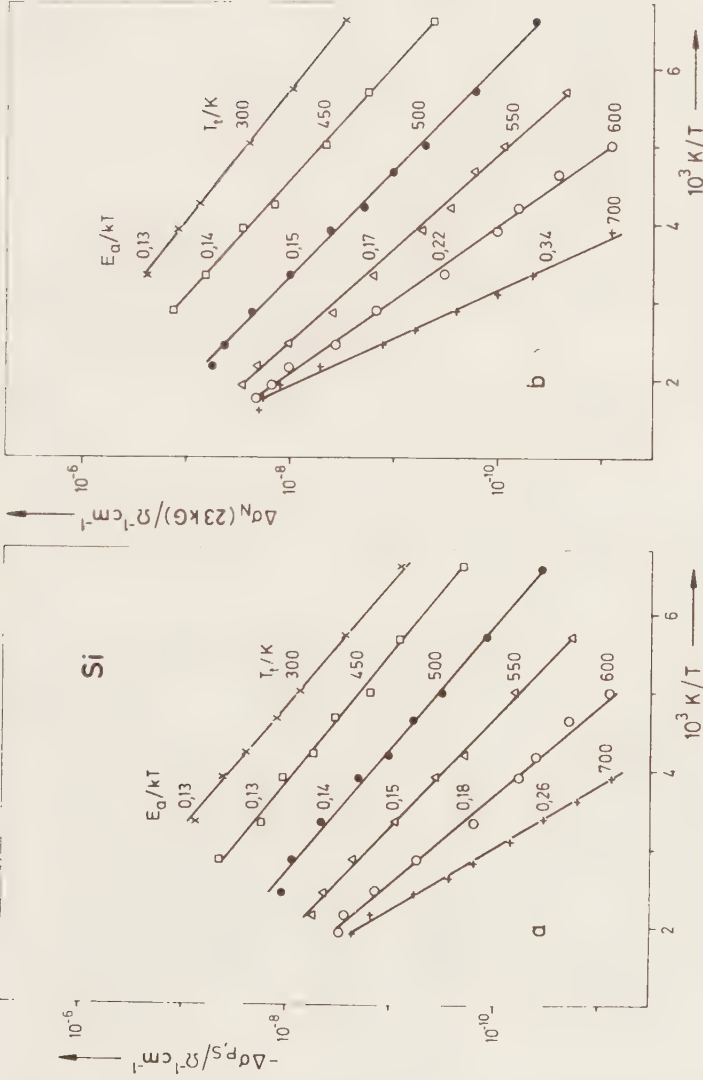


Abb. 29. Temperatur-Abhängigkeit der absoluten Leitfähigkeitsänderungen $-\Delta\sigma_P$ und $\Delta\sigma_N(23 \text{ kg})$ für verschiedene Temper-Stufen einer amorphen Si-Schicht.

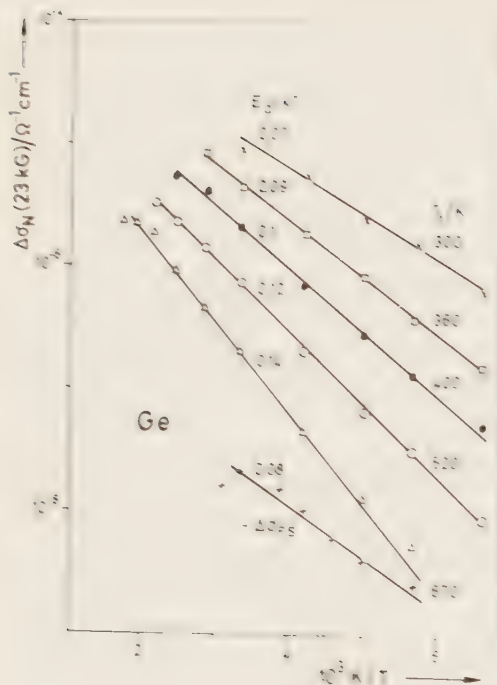


Abb. 30. Temperatur-Abhängigkeit der absoluten Leitfähigkeitsänderung $\Delta\sigma_N(23 \text{ kG})$ für verschiedene Temper-Stufen von undotiertem amorphem Ge.

Das Produkt von $P(E)$ bzw. $N(E)$ mit dem zugehörigen Meßwert von σ ist also - bis auf den konstant gedachten Faktor - gleich dem jeweiligen Leitfähigkeitsbeitrag σ_p bzw. σ_N . In Abb. 29 sind die Produkte $P_S \cdot \sigma = -\sigma_p \cdot S$ und $N(23 \text{ kG}) \cdot \sigma = \Delta\sigma_N(23 \text{ kG})$ für die in Abschnitt 3.1 betrachtete Si-Schicht über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Meßpunkte können auf allen Temper-Stufen mit guter Genauigkeit durch gerade Linien verbunden werden, d.h. die Leitfähigkeitsbeiträge σ_p und σ_N haben - unter der oben genannten Voraussetzung - eine temperatur-unabhängige Aktivierungsenergie E_a . Sie wächst beim Tempern von 0,13 eV auf 0,26 eV für σ_p (Abb. 29a) bzw. auf 0,34 eV für σ_N (Abb. 29b) an.

Ein ganz ähnliches Ergebnis ergibt sich auch für amorphes Ge. In Abb. 30 ist die Temperatur-Abhängigkeit von $\Delta\sigma_N = -N(23 \text{ kG}) \cdot \sigma$

für die in Abschnitt 3.21 betrachtete undotierte Ge-Schicht aufgetragen. Wie bei Si wächst diese Größe im Rahmen der Meßgenauigkeit exponentiell mit der Temperatur an und zwar umso steiler, je höher die Probe getempert wurde. Die Aktivierungsenergie E_a nimmt dabei Werte zwischen 0,07 und 0,14 eV an. Der positive Effekt P(B) konnte bei der betrachteten Ge-Schicht nur auf der höchsten Temper-Stufe ($T_t = 670$ K) über einen größeren Temperatur-Bereich beobachtet werden. Die zugehörigen Werte von $-\Delta\sigma_{p,S} = P_S \cdot \sigma$ sind in Abb. 30 mit eingetragen. Daraus ergibt sich ein ungefährer Wert von 0,08 eV für die Aktivierungsenergie von σ_p .

Mit der obigen Annahme, daß $\Delta\sigma_N/\sigma_N$ nicht von der Temperatur abhängt, hat ADLER [87] aus den bereits veröffentlichten Meßergebnissen an amorphem Ge [10] eine Aktivierungsenergie von 0,16 eV für σ_N abgeleitet. Dieser Wert für E_a entspricht den 0,14 eV für $T_t = 670$ K in Abb. 30. ADLER setzt σ_N gleich mit dem Leitfähigkeitsbeitrag σ_F der Zustände am Fermi-Niveau und interpretiert E_a als Hopping-Aktivierungsenergie. Für tiefe Temperaturen steht diese Deutung im Widerspruch zu der allgemein akzeptierten Vorstellung von MOTT [17], daß σ_F keine konstante Aktivierungsenergie hat, sondern für die Proportionalität von σ zu $\exp [-(T_0/T)^{1/4}]$ verantwortlich ist. Die Aussage von ADLER muß also zumindest auf den Bereich hoher Temperaturen beschränkt werden, wo σ nicht mehr die MOTT-Beziehung erfüllt. Hier dominieren möglicherweise die Hopping-Prozesse zwischen nächsten Nachbar-Zuständen, so daß σ_F eine konstante Aktivierungsenergie hat. Nach dieser Einschränkung bleibt aber die Frage offen, warum σ_N auch bei tiefen Temperaturen proportional zu $\exp(-E_a/kT)$ ist. Dieses Ergebnis kann mit den Annahme $\Delta\sigma_N/\sigma_N = \text{Konst.}$ und $\sigma_N = \sigma_F$ nicht in Einklang gebracht werden.

Will man wie ADLER [87] die konstante Aktivierungsenergie von σ_N (und σ_p) allein der Beweglichkeit zuschreiben, so muß man

annehmen, daß σ_N (bzw. σ_P) nur eine bestimmte Komponente von σ_F ist. Die sie bestimmenden Hopping-Prozesse müßten sich von den übrigen zu σ_F beitragenden Sprüngen dadurch unterscheiden, daß sie vom Fermi-Niveau aus in ganz bestimmte Zustände mit einem wohldefinierten Abstand E_a von E_F erfolgen. Wegen der - zumindest bei amorphem Si - für eine Hopping-Aktivierungsenergie doch recht großen Werte von E_a erscheint die folgende Erklärung jedoch plausibler: Die für σ_P und σ_N verantwortlichen Zustände liegen nicht in unmittelbarer Nähe des Fermi-Niveaus, sondern haben einen deutlichen Abstand von E_F , der zusammen mit der Aktivierungsenergie ΔW der Beweglichkeit den Wert von E_a bestimmt. Es ist anzunehmen, daß ΔW und die energetische Lage der P(B)- und N(B)-Zustände beim Tempern nur wenig geändert werden. Die Zunahme von E_a könnte demnach in erster Linie durch eine Verschiebung des Fermi-Niveaus bedingt sein.

BEYER und STUKE [88] schließen aus Thermokraft- und Leitfähigkeits-Messungen an amorphem Ge und Si, daß sich E_F mit steigender Temperatur in Richtung des Leitungsbandes verschiebt. Damit folgt aus der Zunahme der Aktivierungsenergie von σ_P und σ_N , daß wahrscheinlich sowohl die P(B)-Zustände als auch die N(B)-Zustände unterhalb von E_F liegen. Sieht man von den niedrigsten Temper-Stufen des amorphen Si in Abb. 29 ab, so ist die Aktivierungsenergie von σ_P immer kleiner als die von σ_N . Die P(B)-Zustände dürften demnach etwas näher am Fermi-Niveau liegen als die N(B)-Zustände.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts haben zwar nur spekulativen Charakter, da sie auf nicht-beweisbaren Annahmen beruhen. Sie lassen es jedoch als wahrscheinlich erscheinen, daß keine der beiden Komponenten von $\Delta\rho/\rho$ durch einen Einfluß des Magnetfelds auf die Hopping-Leitung am Fermi-Niveau bedingt ist. Deren Leitfähigkeitsbeitrag σ_F ist vermutlich zwar deutlich größer als σ_P und σ_N , wird aber durch das Magnetfeld weniger stark geändert als die letzteren Komponenten von σ .

Wegen ihrer temperatur-unabhängigen Aktivierungsenergie müssen σ_p und σ_N je einem Maximum oder einem steilen Anstieg in der Zustandsdichte $N(E)$ zugeschrieben werden. Untersuchungen, die quantitative Aussagen über $N(E)$ erlauben, waren bisher nur für amorphes Si erfolgreich, das durch Zersetzen von SiH_4 gewonnen wurde. Nach den Feldeffekt-Messungen von SPEAR und LE COMBER [16] weist $N(E)$ in der oberen Hälfte der verbotenen Zone je nach den Herstellungsbedingungen ein bis drei Maxima auf. Für die hier interessierende untere Hälfte des Gaps liegen noch keine ähnlich detaillierten Ergebnisse vor. Aus der Spektral-Abhängigkeit der Fotoleitung und der optischen Absorption [89,90] ergeben sich lediglich Hinweise auf ein Maximum unbekannter Breite, das etwa 1,2 eV unterhalb der Beweglichkeitskante des Leitungsbandes liegt. Da sich die Fermi-Kante wahrscheinlich in der oberen Hälfte der verbotenen Zone befindet [16,88], können die Aktivierungsenergien von σ_p und σ_N nicht als Abstand dieses tiefliegenden Maximums von E_F gedeutet werden. Die oben erwähnten Meßergebnisse schließen jedoch nicht aus, daß zwei weitere schwächere Maxima von $N(E)$ existieren, die näher am Fermi-Niveau liegen und die für σ_p und σ_N verantwortlich sind.

Aus den Ergebnissen der Dotierungsversuche wurde im Abschnitt 4.1 geschlossen, daß die $P(B)$ -Zustände durch Fremdatome bzw. (bei den III-V-Verbindungen) durch lokale Abweichungen von der Stöchiometrie bedingt sind. Da der negative Effekt im Gegensatz zu $P(B)$ durch eine Dotierung nicht geändert wird, sind die $N(B)$ -Zustände als Eigen-Zustände der amorphen Halbleiter anzusehen. Als deren Ursache kommen also z.B. bestimmte Struktur-Defekte mit einer relativ gut definierten Energie in Frage. Wie bereits im Abschnitt 4.22 festgestellt wurde, ist es durchaus auch denkbar, daß eine oder beide Arten der für $\Delta\rho/\rho$ verantwortlichen Zustände mit den inneren Oberflächen verknüpft sind. In diesem Fall sind es nicht notwendig lokalisierte Zustände, deren Leitfähigkeitsbeitrag durch das Magnetfeld geändert wird. Fremdatome könnten nämlich in

amorphen Halbleitern bevorzugt an den inneren Oberflächen sitzen und ein Oberflächen-Störband mit nicht-lokalisieren P(B)-Zuständen hervorrufen. Außerdem liegt die Fermi-Kante an den inneren Oberflächen wahrscheinlich viel näher am Valenzband als im massiven Teil der amorphen Aufdampf-Schichten [61], so daß die N(B)-Zustände durchaus oberhalb der Beweglichkeitskante liegen könnten.

Durch welche Mechanismen die Leitfähigkeit in den P(B)- und N(B)-Zuständen durch ein äußeres Magnetfeld beeinflusst wird, kann in der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden. Dazu sind noch weitere experimentelle und vor allem theoretische Untersuchungen notwendig.

Herrn Prof. Dr. J. Stuke danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wichtige Hinweise und Ratschläge.

Für seine Hilfe beim Aufbau des Magnetstrom-Steuergeräts bin ich Herrn Dr. R. Thielmann dankbar.

Mein Dank gilt außerdem der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit durch eine Sachbeihilfe unterstützt hat.

LITERATUR-VERZEICHNIS

- [1] A.C. BEER, Solid State Phys. Suppl. 4 (1963)
- [2] H. MELL und J. STUKE, phys. stat. sol. (b) 45, 163 (1971)
- [3] B.T. KOLOMIETS und T.F. NAZAROWA, Sov. Phys. Sol. State 2, 369 (1960)
- [4] J.C. MALE, Brit. J. Appl. Phys. 18, 1543 (1967)
- [5] A.H. CLARK, Phys. Rev. 154, 750 (1967)
- [6] M. ROILS, J. Noncryst. Solids 6, 5 (1971)
- [7] L. FRIEDMAN, J. Noncryst. Solids 8-10, 485 (1972)
- [8] L. FRIEDMAN und T. HOLSTEIN, Ann. Phys. (N.Y.) 21, 494 (1963)
- [9] W.P. LONG und W.P. JACOBSMEYER, Boron Vol. 2, Plenum Press, New York, (1965) S. 215
- [10] H. MELL und J. STUKE, J. Noncryst. Solids 4, 304 (1970)
- [11] S.C. AGARWAL und H. FRITZSCHE, Bull. APS II, 15, 244 (1970)
- [12] J. STUKE, J. Noncryst. Solids 4, 1 (1970)
- [13] J. STUKE, Proc. Int. Conf. Semicond. Cambridge, Mass. (1970) S. 14
- [14] W. BEYER und J. STUKE, J. Noncryst. Solids 8-10, 321 (1972)
- [15] A.E. OWEN und J.M. ROBERTSON, J. Noncryst. Solids 2, 40 (1970)
- [16] W.E. SPEAR und P.G. LE COMBER, J. Noncryst. Solids 8-10, 727 (1972)
- [17] N.F. MOTT, Phil. Mag. 19, 835 (1968)
- [18] M.H. COHEN, Proc. Int. Conf. Semicond. Cambridge, Mass. (1970) S. 645
- [19] N.F. MOTT, Phil. Mag. 24, 911 (1971)

- [20] E.A. DAVIS and N.F. MOTT, Phil. Mag. 22, 903 (1970)
- [21] N. CROITORU, C. POPESCU, M. TELNIC und L. VESCAN, phys. stat. sol. (b) 48, 429 (1971)
- [22] W. FUHS, phys. stat. sol. (a) 10, 201 (1972)
- [23] M. POLLAK, Phil. Mag. 23, 519 (1971)
- [24] W. ECKENBACH, W. FUHS und J. STUKE, J. Noncryst. Solids 5, 264 (1971)
- [25] G. ZIMMERER, Dissertation, Marburg (1970)
- [26] G. GUDER, Diplomarbeit, Marburg (1969)
- [27] R. GRIGOROVICI, Mat. Res. Bull. 3, 13 (1968)
- [28] M. KASTNER und H. FRITZSCHE, Mat. Res. Bull. 5, 631 (1970)
- [29] W.E. SPICER und T.M. DONOVAN, J. Noncryst. Solids 2, 66 (1970)
- [30] P.P. DEBEYE und E.M. CONWELL, Phys. Rev. 93, 693 (1954)
- [31] F. HERMAN, M. GLICKSMAN und R.H. PARMENTER, Progr. Semi-cond. 2, 3 (1957)
- [32] W. CZAJA, Festkörperprobleme XI, 65 (1971)
- [33] U. GÜRS, K. GÜRS, Landolt-Börnstein Bd. 4, 2. Teil, Bandteil c, 6. Auflage (1965) S. 730
- [34] N.F. MOTT und W.D. TWOSE, Adv. Phys. 10, 107 (1961)
- [35] N.F. MOTT und E.A. DAVIS, Electronic Processes in Non-crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford (1971) S. 152
- [36] M. POLLAK und D.H. WATT, Phys. Rev. 129, 1508 (1963)
- [37] J.F. WOODS und C.Y. CHEN, Phys. Rev. 135, A1462 (1964)
- [38] R.J. SLADEK und R.W. KEYES, Phys. Rev. 122, 437 (1961)
- [39] W.W. LEE und R.J. SLADEK, Phys. Rev. 158, 794 (1967)
- [40] J.A. CHROBOCZEK, E.W. PROHOFSKI und R.J. SLADEK, Phys. Rev. 169, 593 (1968)

- [41] L. HALBO und R.J. SLADEK, Phys. Rev. 173, 794 (1968)
- [42] O.V. EMEL'YANENKO, D.N. NASLED OV und N.A. URMANOV, Sov. Phys. Semicond. 3, 1356 (1971)
- [43] O.V. EMEL'YANENKO, D.N. NASLED OV, D.D. NEDEOGLO und N.V. SIUKAEV, Sov. Phys. Semicond. 5, 287 (1971)
- [44] H. FRITZSCHE und K.H. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. 99, 400 (1955)
- [45] H. ROTH, W.D. STRAUB, W. BERNARD und J.E. MULHERN, Phys. Rev. Letters 11, 328 (1963)
- [46] W. SASAKI, J. Phys. Soc. Japan 20, 825 (1965)
- [47] W. SASAKI, J. Phys. Soc. Japan Suppl. 21, 543 (1966)
- [48] L. HALBO und R.J. SLADEK, Phys. Rev. 173, 794 (1968)
- [49] R.P. KHOSLA und J.R. FISCHER, Phys. Rev. B2, 4084 (1970)
- [50] Y. TOYOZAWA, J. Phys. Soc. Japan 17, 986 (1962)
- [51] O.V. EMEL'YANENKO, E.E. KLOTINISH, T.S. LAGUANOVA und D.N. NASLED OV, Sov. Phys. Sol. State 9, 725 (1967)
- [52] B. PÖDÖR, phys. stat. sol. 31, K55 (1969)
- [53] R.P. KHOSLA und J.R. FISCHER, Phys. Letters 32A, 96 (1970)
- [54] M.H. BRODSKY und R.S. TITLE, Phys. Rev. Letters 23, 581 (1969)
- [55] S. KAWAJI und Y. KAWAGUCHI, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond. Moscow (1968) S. 730
- [56] S. KAWAJI und Y. KAWAGUCHI, J. Phys. Soc. Japan 24, 963 (1968)
- [57] Y. KAWAGUCHI und S. KAWAJI, J. Phys. Soc. Japan 31, 948 (1971)
- [58] M.H. BRODSKY, R.S. TITLE, K. WEISER und G.D. PETIT, Phys. Rev. B1, 2632 (1970)
- [59] S.C. MOSS und J.F. GRACZYK, Phys. Rev. Lett. 23, 1167 (1969)

- [60] F.L. GALEENER, Phys. Rev. Lett. 27, 1716 (1971)
- [61] D.T. PIERCE und W.E. SPICER, Phys. Rev. Lett. 27
1217 (1971)
- [62] R.T. BATE, J.C. BELL und A.C. BEER, J. Appl. Phys. 32,
806 (1961)
- [63] H. BARLOW, R. KOIKE und R. UEDA, Proc. IEE 112, 1849
(1965)
- [64] S. MROZOWSKI und A. CHABERSKI, Phys. Rev. 104, 74 (1956)
- [65] S. FUJITA, Carbon 6, 746 (1968)
- [66] Y. HISHIYAMA, Carbon 8, 259 (1970)
- [67] H. FRITZSCHE, J. Noncryst. Solids 6, 49 (1971)
- [68] M.L. RUDEE, phys. stat. sol. (b) 46, K1 (1971)
- [69] H.W. LEHMANN und G. HARBEKE, J. Appl. Phys. 38, 946 (1967)
- [70] C. HAAS, A. VAN RUN, P.F. BONGERS und W. ALBERS, Sol.
State Commun. 5, 657 (1967)
- [71] C. HAAS, Phys. Rev. 168, 531 (1968)
- [72] I. BALBERG und H.L. PINCH, Phys. Rev. Lett. 28, 909 (1972)
- [73] S. VON MOLNAR und S. METHFESSEL, J. Appl. Phys. 38, 959
(1967)
- [74] S. METHFESSEL und D.C. MATTIS, Hdb. Phys. 18, 387 (1968)
- [75] T. KASUYA und A. YANASE, Rev. Mod. Phys. 40, 684 (1968)
- [76] N.F. MOTT und E.A. DAVIS, Electronic Processes in Non-
crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford (1971)
S. 182
- [77] A. ZAREBA, Helv. Phys. Acta 41, 1245 (1968)
- [78] L. SOSNOWSKI und A. ZAREBA, phys. stat. sol. (b) 47,
63 (1971)
- [79] W. BRENIG, G. DÖHLER, H. HEYSZENAU und P. WÖLFLE, private
Mitteilung

- 80 A. ZAREBA, private Mitteilung
- 81 Y. YAFET, R.W. KEYES und E.N. ADAMS, J. Phys. Chem. Sol. 1, 137 (1956)
- 82 N. MIKOSHIBA und S. GONDA, Phys. Rev. 127, 1954 (1962)
- 83 N. MIKOSHIBA, Phys. Rev. 127, 1962 (1962)
- 84 N. MIKOSHIBA, J. Phys. Chem. Sol. 24, 341 (1963)
- 85 V. AMBEGAOKER, B.I. HALPERIN, J.S. LANGER, Phys. Rev. B4, 2612 (1971)
- 86 M. POLLAK, J. Noncryst. Sol. 11, 1 (1972)
- 87 D. ADLER, Amorphous Semiconductors, Butterworths, London (1972) Abschnitt IV.A.(2)
- 88 W. BEYER und J. STUKE, Vortrag auf der Frühjahrstagung der DPG in Münster (1973)
- 89 R.J. LOVELAND, W.E. SPEAR und A. AL-SHARBATI, wird veröffentlicht.

Lebenslauf

Helmut Mell

Persönliches

Geboren am 12. Oktober 1939 in Bačko Dobro Polje (Jugoslawien) als Sohn des Holzkaufmanns Jakob Mell und seiner Ehefrau Maria, geb. Seibert. Seit 1968 verheiratet mit Brunhilde Mell, geb. Bleß. Kind: Carsten Oliver, geboren 1972.

Schulbildung

1946-1951 Volksschule in Karlsruhe
1951-1960 Realgymnasium in Karlsruhe
27.2.1960 Abitur

Studium

1960-1967 Studium der Physik an der Technischen Hochschule Karlsruhe
13.11.1962 Vordiplom
8.2.1967 Hauptdiplom
Seit März 1969 Promotion an der Universität Marburg

Berufstätigkeit

1967-1969 Wissenschaftlicher Mitarbeiter von Prof. Dr. J. Stuke, Marburg. Mit der Herstellung von Se-Te-Mischkristallen beauftragt (Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft)
Seit 1.8.1969 Wissenschaftlicher Angestellter bei der Philipps-Universität Marburg.

